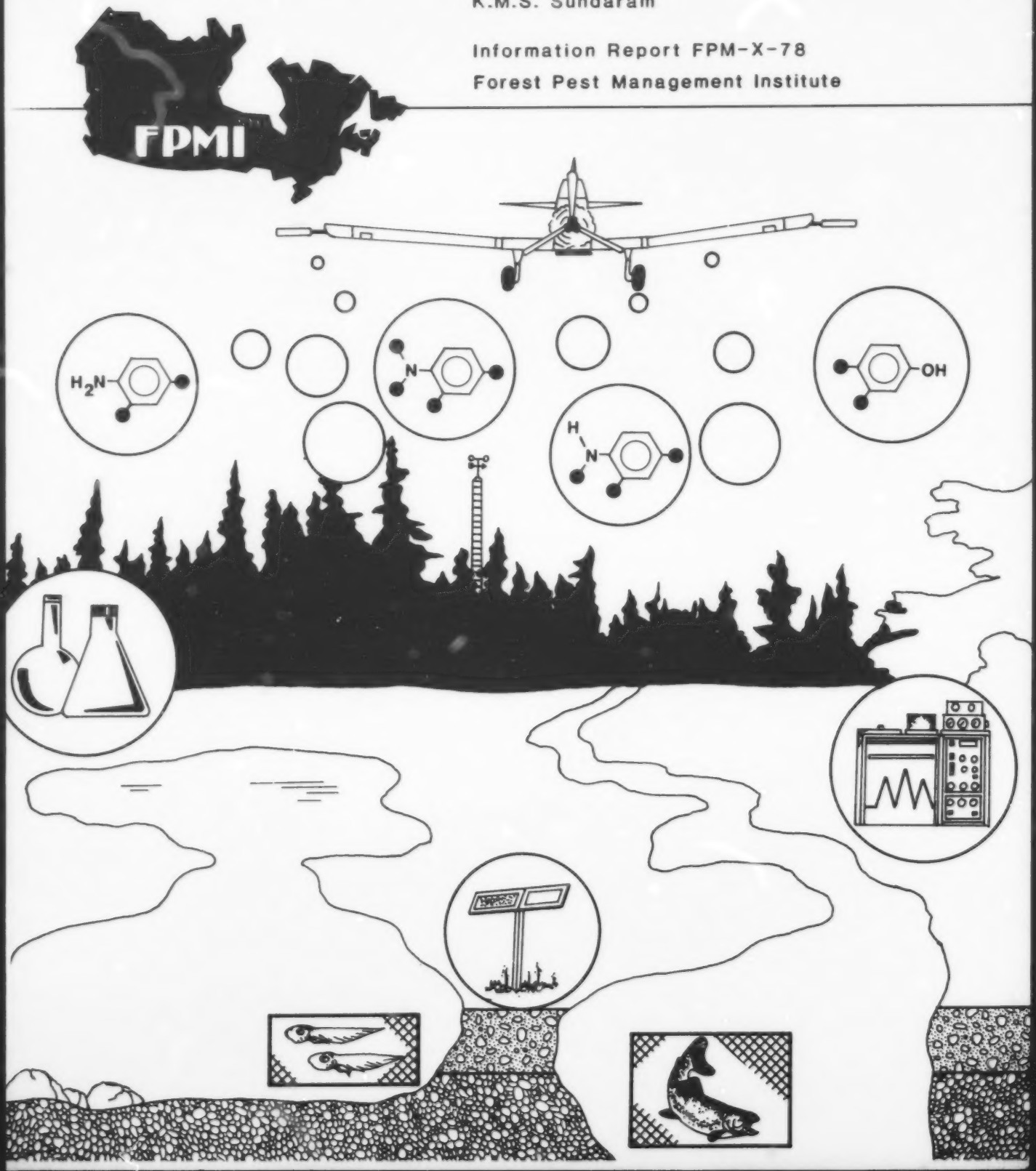
Government of Canada | Gouvernement du Canada
Canadian Forestry Service | Service canadien des forêts

Distribution, dissipation and persistence of aminocarb in aquatic components of the forest environment after aerial application of two Matacil® 180F formulations

K.M.S. Sundaram

Information Report FPM-X-78
Forest Pest Management Institute



DISTRIBUTION, DISSIPATION AND PERSISTENCE OF AMINOCARB IN AQUATIC COMPONENTS OF THE FOREST ENVIRONMENT AFTER AERIAL APPLICATION OF TWO MATACIL® 180F FORMULATIONS

IN..ATION REPORT FPM-X-78

K.M.S. SUNDARAM

FOREST PEST MANAGEMENT INSTITUTE
CANADIAN FORESTRY SERVICE
1219 QUEEN STREET EAST, P.O. BOX 490
SAULT STE. MARIE, ONTARIO
P6A 5M7

1987

©Minister of Supply and Services Canada, 1987

Catalogue No.: Fo46-16/78E

ISSN: 0704-772X

ISBN: 0-662-15422-3

Additional copies of this publication are available free of charge from:

Information Services
Forest Pest Management Institute
Canadian Forestry Service
Agriculture Canada
P.O. Box 490
Sault Ste. Marie, Ontario
Canada, P6A 5M7

Cette publication est aussi disponible en français sous le titre Distribution, évaporation et persistance de l'aminocarb en milieu aquatique forestier après application aérienne de deux formulations de Matacil 180F.

93-02781/

Sundaram, K.M.S. 1987. Distribution, dissipation and persistence of aminocarb in aquatic components of the forest environment after aerial application of two Matacil® 180F formulations. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst. Inf. Rep. FPM-X-78.

ABSTRACT

The aminocarb flowable formulation, Matacil® 180F, was mixed in water (180FE) and in an oil-based diluent (180FO) and both formulations were applied as double applications at 70 g (A.I.) in 1.5 liters tank mix per ha. An aircraft (TBM Avenger) equipped with 1010 flat fan (Teejet) nozzles was used to spray the insecticide over mixed mature conifer forests in eastern Canada. The amount deposited (g/ha) and percent deposited varied considerably among the four applications. The average amount of aminocarb that deposited (g/ha) and the percent of the applied dosage found on the forest floor were 18.1 and 22.9 respectively. The emulsion formulation, 180FE, usually produced a higher deposit on the forest floor and in stream waters than the oil-based 180FO. The 1 h postspray peak concentrations of aminocarb found in stream waters sprayed with 180FO and 180FE were respectively 3.06 ppb and 22.64 ppb. The residues dissipated rapidly within 24 h. The small amount of the chemical (5.8 ppb) that was found in sediment also dissipated quickly. Concentrations of aminocarb found in watercress (880 ppb) and moss (210 ppb) were significantly higher than the peak concentrations found in the water. Peak concentrations in plants usually occurred at 1 or 3 h postspray sampling time, and in all cases decreased gradually thereafter. Highest residues in fishes were 6.1 and 13.8 ppb but they were eliminated rapidly. No mortality or behavioral changes were observed in fish. At the dosage rate used and from the data gathered, it is apparent that aminocarb does not pose any undue hazard to the aquatic environment.

RÉSUMÉ

On a mélangé une formulation d'aminocarbe fluente, le Matacil® 180F, avec de l'eau (180FE) et avec un diluant à base d'huile (180FO); on a fait une double application de ces deux préparations à raison de 70 g d'ingrédient actif dans 1,5 L par ha. On s'est servi d'un avion (TBM Avenger) doté d'un dispositif de buses avec ventilateur plat 1010 (Teejet) pour pulvériser ces préparations insecticides dans des forêts mixtes de conifères matures de l'est du Canada. La quantité (g/ha) et la proportion (%) de produit qui se déposaient variaient beaucoup d'une application à l'autre. En moyenne, la quantité d'aminocarbe déposée (g/ha) était de 18,1 et la proportion de la dose appliquée retrouvée sur le sol forestier était de 22,9. En général, avec la préparation émulsionée (180FE), le dépôt sur le sol forestier et dans les cours d'eau était plus important qu'avec la préparation à base d'huile (180FO). La concentration d'aminocarbe maximale mesurée 1 heure après le traitement dans les cours d'eau était de 3,06 ppb dans le cas de la préparation 180FO, et de 22,64 ppb dans le cas de la préparation 180FE. Les résidus se sont rapidement évaporés dans un délai de 24 heures. Le peu de produit (5,8 ppb) qui s'est retrouvé dans les sédiments est aussi disparu rapidement. Les concentrations d'aminocarbe mesurées dans le cresson de fontaine (880 ppb) et dans la mousse (210 ppb) dépassaient dans une mesure significative la concentration maximale mesurée dans l'eau. En général chez les végétaux, les concentrations atteignaient leur valeur maximale une ou trois heures après l'application et, dans tous les ces considérés, elles baissaient ensuite graduellement. Les concentrations de résidus maximales mesurées chez les poissons s'élevaient à 6,1 et 13,8 ppb mais le produit était rapidement éliminé. Il n'y a pas eu de mortalité chez les poissons, ni de changement de comportement. Avec la dose utilisée et si l'on en juge d'après les données recueillies, il semble que l'aminocarbe ne pose aucun danger excessif pour les millieux aquatiques.

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT	(i)
RÉSUMÉ	(i)
INTRODUCTION	1
MATERIALS AND METHODS	1
Block Selection	1
Spray Application	4
i. Block 82	4
ii. Block 86	4
Sampling Procedures	5
i. Water	5
ii. Sediment	5
iii. Moss	7
iv. Watercress	7
v. Fish	7
Spray Deposit Assessment	7
Sample Preparation, Extraction and Column Cleanup	7
i. Water	7
ii. Sediment	7
iii. Moss	8
iv. Watercress	8
v. Fish	8
Gas Chromatographic Analysis	9
Recovery Levels and Detection Limits	9
RESULTS AND DISCUSSION	10
Spray Deposition	10
Aminocarb in Stream Water	10
Sediment	13
Aquatic Plants (Moss and Watercress)	15
Fish	16

(cont'd)

TABLE OF CONTENTS

	Page
SUMMARY AND CONCLUSIONS	17
ACKNOWLEDGMENTS	18
LITERATURE CITED	18

INTRODUCTION

Aminocarb (Trade name: Matacil®) [4-dimethylamino-m-tolyl N-methylcarbamate] has been used for spruce budworm *[Choristoneura fumiferana* (Clem.)] control in eastern Canada, first experimentally and then operationally, since 1970 and to date *ca.* 1.0×10^6 kg of the material has been sprayed over 10×10^6 ha of forest. The insecticide is usually applied by aircraft at 2 x 0.07 kg/ha as a homogeneous oil formulation (Matacil 180D) containing (wt. %) aminocarb 19.5, Shell Insecticide Diluent 585 (Shell Canada Ltd., Toronto, Ont., Canada) 30.0, and nonylphenol (Rohm and Haas Canada Ltd., West Hill, Ont., Canada) 50.5. Because nonylphenol, the major adjuvant in the formulation, was found to be toxic to juvenile Atlantic salmon, *Salmo salar*, Chemagro Chemical Company in Toronto, the marketers of Matacil, introduced a flowable suspension, Matacil 180F, containing air-milled particles of aminocarb (2-3 μm D) suspended in oil, which can be used for aerial application either as a water-based emulsion (Matacil 180FE) or an oil-based (Matacil 180FO) formulation.

During the 1981 field season, two research programs (one near Bathurst, N.B. and another near Searchmont, Ont.) were undertaken by the Chemistry section of the Forest Pest Management Institute (FPMI), Canadian Forestry Service, to generate information on the environmental fate and persistence of aminocarb present in the newly introduced Matacil flowable (Matacil 180F) formulation. The study conducted near Bathurst, N.B. under experimental spray conditions, provided valuable information on the distribution, persistence and fate of the chemical in a terrestrial environment (Sundaram and Szeto 1984). A point source stream application study conducted near Searchmont, Ont. was useful in assessing its environmental chemistry and fate in an aquatic ecosystem (Sundaram and Szeto 1985).

An expanded field research program was undertaken during the 1982 spray season in New Brunswick to evaluate the environmental impact, distribution, persistence and dissipation of aminocarb present in Matacil 180F in a forest stream ecosystem under semi-operational spray conditions. The Matacil 180F was sprayed separately over two blocks designated as blocks 82 and 86 at 70 g active ingredient (AI/ha) twice, in two different formulations, one containing a petroleum distillate (Shell Insecticide Diluent, I.D. 585) (Matacil 180FO) (Block 82) and the other containing Atlox 3409F emulsifier and water (Matacil 180FE) (Block 86). The chemical aspects of this study are presented in this report.

MATERIALS AND METHODS

Block selection

Two blocks of forest previously designated as part of the New Brunswick 1982 operational forest pesticide application program were selected for the experimental applications of Matacil 180F formulations (Fig. 1). Block 86 [45°42' (latitude), 66°49'W (longitude)] was located approximately 35 km southwest of Fredericton and 12 km west of the village of Tracy (Fig. 2). The 3200 ha treated area consisted of mixed boreal forest, including spruce, *Picea* spp., balsam fir, *Abies balsamea*, trembling aspen, *Populus tremuloides*, white birch, *Betula papyrifera*, and soft maple, *Acer rubrum*. Yoho Stream, originating from Yoho Lake outside of the block, flowed in a southerly direction through the block, then eastward along the southern edge of the treated area and continued east out of the block and into the Oromocto River. A readily accessible sampling station was established in the stream (Fig. 2) within the spray block to collect aquatic samples. The stream contained viable populations of juvenile Atlantic salmon, *Salmo salar*, and other fish species.

Figure 1. Experimental Matacil application blocks in New Brunswick - 1982.

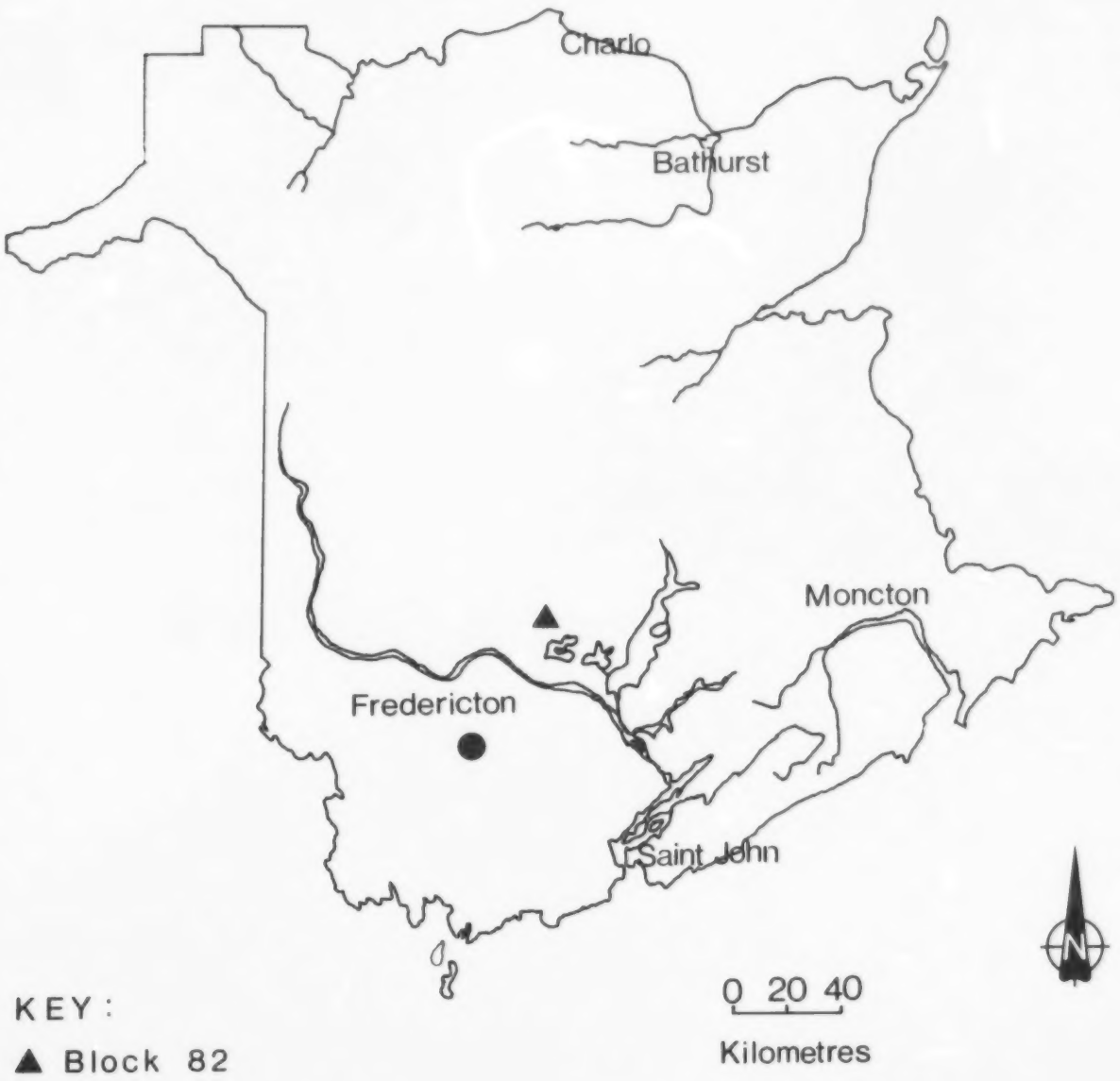
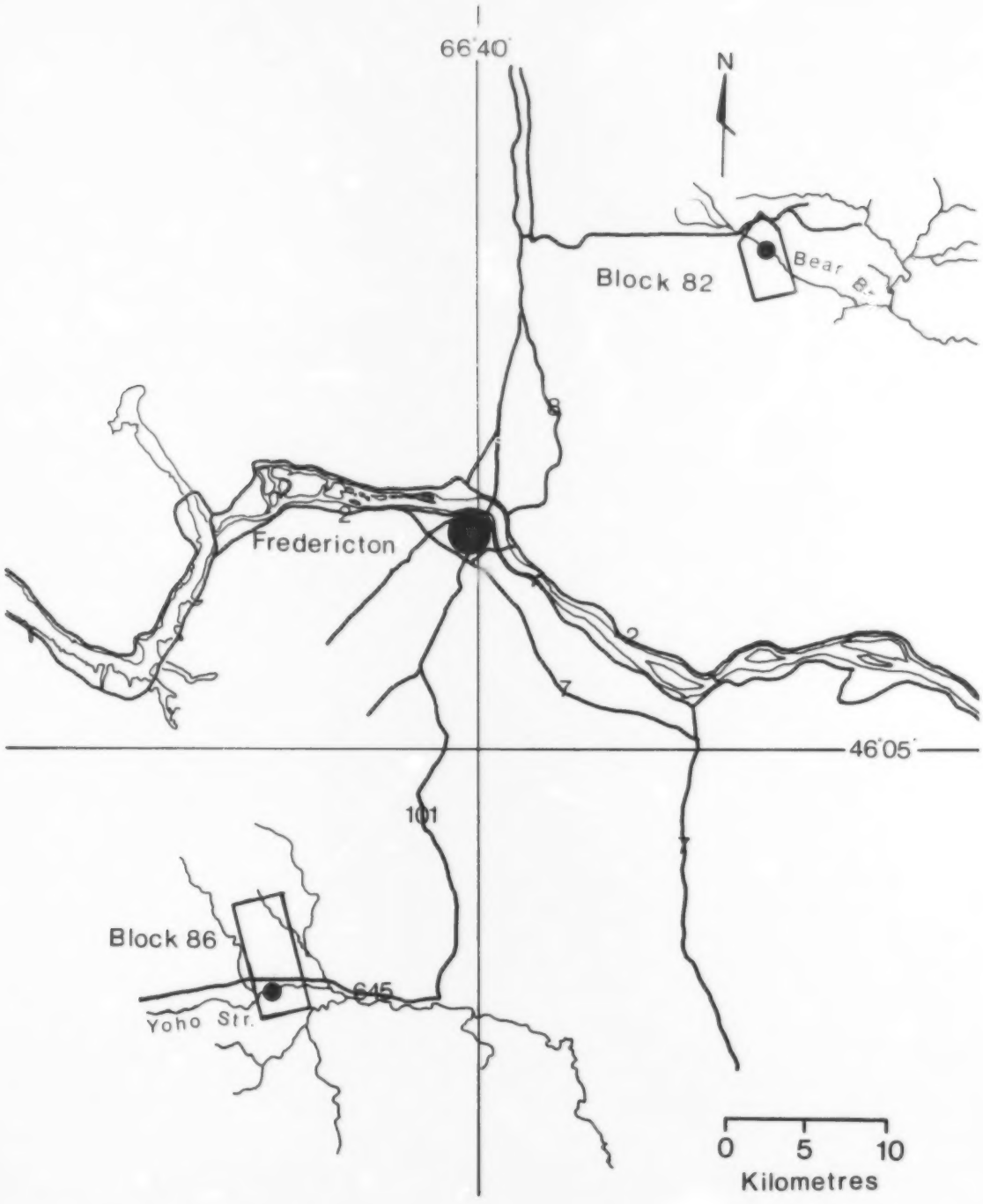


Figure 2. Spray blocks and aquatic sampling sites (marked by black dots) in blocks 82 and 86.



Block 82 [46°08'N (latitude), 66°49' (longitude)] was located about 25 km northeast of Fredericton (Fig. 2), and 10 km east of the hamlet of Lower Durham. Most of the 4300 ha block was comprised of lowland spruce and balsam fir with sections of soft maple, trembling aspen and white birch. The forest cover was similar in the two treated plots except that red spruce, *Picea rubens* Sarg., dominated Block 82 while balsam fir was abundant in Block 86. An aquatic sampling station (approximately 400 m^2 area of stream) was established near the centre of the treated portion of Bear Brook, which entered the northwest corner of the block and flowed out midway along the western perimeter (Fig. 2). Brook trout, *Salvelinus fontinalis*, was the predominant resident fish species, although occasional juvenile Atlantic salmon did appear.

Spray application

Aerial applications were conducted by Forest Protection Limited (FPL), the provincial Crown Corporation responsible for budworm spraying in New Brunswick. Spotters were used to ensure that spray lines were followed and all the sampling sites received good coverage.

(i) Block 82

Block 82 was treated twice with Matacil 180F at the rate of 0.070 kg/ha active ingredient in 1.46 L/ha of oil solution. The actual spray mixture consisted of:

Matacil 180F	25.93% by volume
Insecticide Diluent 585	74.07% by volume

The insecticide application was by TBM Avenger aircraft, equipped with 1010 flat fan (Teejet) nozzles, travelling at a flight speed of 150 knots, 15-30 m above the forest canopy. Spraying commenced at 0630 ADT (Atlantic daylight time) on June 4 with the planes flying in a north-south direction progressing from east to west. The last pass was completed at 0705 ADT. The second application began at 0550 ADT and was terminated at 0624 ADT on June 9.

Meteorological conditions at the time of spray applications are summarized below:

Application	I	II
Date sprayed (1982)	4 June	9 June
Time (h, ADT)-start	0630	0550
-finish	0705	0624
Temp-ground	7°C	11°C
-10 m above canopy	9°C	10°C
Wind direction	E	NE
Av. wind speed (km/h)	7.5	7.5

(ii) Block 86

Block 86 was treated twice with Matacil 180F at the rate of 0.070 kg/ha active ingredient in 1.46 L/ha of water solution. The actual spray mixture consisted of:

Matacil 180F	25.93% by volume
Atlox® 3409F	1.27% by volume
Water	72.8% by volume

Application was by TBM Avenger aircraft, equipped with 1010 flat fan (TeeJet) nozzles, travelling at a flight speed of 150 knots, 15-30 m above the canopy.

Spraying began at 1908 ADT on May 31, with the plane flying in a north-south direction working from east to west. The final spray swath was at 1933 ADT. The second application began at 0554 ADT on June 8 with the final pass completed at 0629 ADT. The flight pattern was again north-south in an east to west direction. The area treated for both applications was 3200 ha.

The composition of the formulations sprayed, dosages, application rates, etc. are given in Table 1. Some of the characteristics of the streams used for sampling aquatic substrates are given in Table 2.

Table 1. Composition of tank mix, dosage and application rate

Formulation	Composition of tank mix (v%)		Block sprayed	Dosage g AI/ha	Application rate (L/ha)	Approx. area of spray block (ha)
180FO*	Matacil 180F	25.93	82	70	1.46	4300
	I.D. 585[1]	74.07				
180FE**	Matacil 180F	25.93	86	70	1.46	3200
	Atlox 3409F[2]	1.27				
	Water	72.80				

*Matacil 180F in oil.
**Matacil 180F in water.
[1]I.D. Insecticide Diluent 585 supplied by Shell Canada Ltd., Toronto, Ont.
[2]Atlox 3409F emulsifier supplied by Atlas Chemical Industries, Brantford, Ont.

Meteorological conditions at the time of treatment are summarized below:

Application	I	II
Date sprayed (1982)	31 May	8 June
Time (h, ADT)-start	1908	0554
-finish	1933	0629
Temp-ground	18°C	7°C
-10 m above canopy	22°C	9°C
Wind direction	S	NE
Av. wind speed (km/h)	7.5	9.5

A control plot to sample the aquatic substrates was selected in Meransy Brook located 1 km southeast of the village of Tracy and 15 km east of Block 86.

Sampling procedures

(i) Water

One sampling station in the middle of each stream having a medium flow rate (*ca.* 15 m/min) (Table 2) and *ca.* 0.3 m in depth was selected. Each had minimum overhead vegetation and the stream bed consisted mainly of sand and gravel. Water samples (*ca.* 1L) were collected (top 1 cm including surface film), in triplicate using clean dry mason jars each time at 1 h prespray and 1, 3, 6, 12 and 24 h post-spray. They were stored in styrofoam coolers packed with "cold packs" and transported immediately to the field laboratory established at the Canadian Forestry Service's regional facility in Fredericton.

(ii) Sediment

Sediment samples (mainly gravel and sand) were collected in triplicate at the same time and in the same vicinity as the water samples. The samples were taken by carefully lowering covered inverted glass jars to the stream bed, opening the jar, and scooping out about 200 g of sediment from the top 1 cm layer. The supernatant water was carefully removed and the samples were stored in coolers. In the field laboratory, each sediment was filtered separately through Whatman No. 1 filter paper under aspiration to remove excess water and then frozen at -20°C until analyzed.

Table 2. Stream characteristics

Sampling station	Treatment date (1982-ADT)	Approx. width (m)	Approx. depth (m)	Flow description	Instream cover	Shoreline cover	Bottom type
Block 82 Bear Brook	June 4 (0630 h) and June 9 (0550 h)	4- 7	0.2-0.5	Moderately fast with few pools	1-10% cover-fallen logs, undercut banks and rocks	20-45% canopy alder	Rubble and gravel with areas of sand and detritus, moss abundant on rocks
Block 86 Yoho Stream	May 31 (1908 h) and june 8 (0554 h)	8-12	0.25-1.0	Slow to moderately fast with few riffles	1-2% cover-boulders, logs and undercut banks	5% canopy alder	Rubble, boulders, areas of gravel, sand and silt, moss abundant on rocks.

(iii) Moss *(Fontinalis dalecarlica,* Fontinalaceae)

Moss samples *(ca.* 3 x 100 g) were collected from the stream bottom in approximately the same area as the water samples were collected. The excess adsorbed water was squeezed out of each sample and the wet samples were packed in polyethylene bags and stored as described above for sediment. The sampling frequency and replicates were the same as for water and sediment.

(iv) Watercress *(Nasturtium officinae,* Cruciferae)

About 3 x 100 g samples were collected from the water surface and processed as described above.

(v) Fish

Fish samples (brook trout in Block 82 and Atlantic salmon in block 86 and the control block), pre- and post-spray, were captured at intervals of time by electrofishing. They were sized, weighed and dissected in the field laboratory. All internal organs were removed and the bodies were frozen at -20°C until residue analysis.

Spray deposit assessment

Two glass slides (7.5 cm x 7.5 cm) (considered as a single unit) mounted on a folding aluminum plate (collection unit) (Randall 1980) were used for deposit assessment. In each plot (Blocks 82 and 86), 15 such collection units were placed randomly on the stream bank (near water sampling stations) for every application, 20 min before spraying. The glass slides were collected 1 h after application, kept in a styrofoam cooler at freezing temperature and transported to the field laboratory for deposit elution. The active ingredient, aminocarb, was recovered from the slides by washing them with ethyl acetate (5 x 2 mL) and storing the ethyl acetate extracts in amber-colored reagent bottles at -20°C until analysis. In the pesticide laboratory at Sault Ste. Marie, the rinses were concentrated using a rotary vacuum evaporator at 30°C, the volumes were adjusted and analyzed directly by gas-liquid chromatography (GLC).

Sample preparation, extraction and column clean-up

(i) Water

Water samples were extracted immediately with dichloromethane (DCM) (150, 75 and 75 mL) using 500 mL aliquots of water each time. Each aliquot was extracted thrice with 150, 75 and 75 mL of DCM. The mason jars used to collect water samples were rinsed with 2 x 25 mL of DCM and all the organic phases (extracts and rinses) corresponding to a specific water sample were pooled. The DCM was dried with granular anhydrous sodium sulfate (50 µg) and stored in amber-colored reagent bottles at 4°C for transport to the pesticide laboratory in Sault Ste. Marie, Ontario.

In the laboratory, the DCM was gently flash-evaporated to dryness, the residue was taken in benzene and subsequently analyzed by GLC without further clean-up.

(ii) Sediment

Small stones, twigs, etc. were removed and each sample was thoroughly mixed with a spatula. Forty gram aliquots of each sediment sample were macerated for 5 min with 150 mL ethyl acetate using a Waring blender. The blender was rinsed with the solvent (2 x 25 mL) and added to the extract. The sample was passed through a layer of anhydrous granular sodium sulphate (3 cm) over Whatman No. 1 filter paper in a Buchner funnel followed by a rinsing with the solvent (3 x 10 mL). The volume of the crude extract was recorded and volumetrically adjusted after the necessary flash evaporation (Buchi Rotovapor®) so that 1 mL was equivalent to 1 g of sediment.

The aliquots of crude extracts in duplicate (1.0 mL = 1 g sediment) were transferred to ethyl acetate rinsed mini-columns (10 cm x 8 mm, i.d.) (Pasteur pipette-Fisher 13-678-8) containing 0.4 g of a mixture of neutral charcoal and cellulose powder (4:10) covered with 1 g of anhydrous Na_2SO_4. The mini-columns were attached by Tygon® tubing, to glass tubes (10 cm x 8 mm, i.d.) to serve as reservoirs. As the aliquot passed into the Na_2SO_4, 35 mL of CH_3OH and ethyl acetate mixture (20:80) was added to each column. The elutant was allowed to percolate through the column and was collected in a pre-cleaned container.

Each eluate was concentrated to *ca.* 5 mL using a Buchi Rotovapor, quantitatively transferred to a graduated centrifuge tube and concentrated to a known volume under a stream of dry N_2. Aliquots were analyzed as described below, by GLC.

(iii) Moss

Ten grams of cut and thoroughly mixed sample (in triplicate) were homogenized for 5 min with 20 mL ethyl acetate (Caledon or Fisher brand-glass distilled) using a Brinkmann Polytron blender. The blender was rinsed with the solvent and the rinse was added to the initial extract. The homogenate was filtered under vacuum through a washed Whatman No. 1 filter paper, rinsed with the solvent and the final volume of the filtrate was adjusted so that 1 g of moss = 1 mL of extract.

The clean-up and analysis were done as described under sediment.

(iv) Watercress

The procedure was similar to that for moss.

(v) Fish

All fish collected each time were stored in labelled plastic bags at -10°C until analyzed. Each sample was chopped with a sharp knife and mixed thoroughly. Triplicate subsamples were used in each analysis according to the procedure described below.

(a) Extraction: Twenty g of chopped and mixed fish sample was weighed in an 8 oz mason jar. After adding 20 g granular anhydrous Na_2SO_4 and 100 mL of ethyl acetate, the sample was homogenized in a Polytron (Type PT-20) for 3 min. The supernatant extract was allowed to separate and then carefully decanted on top of a Na_2SO_4 (30 g) column, which was pre-washed with 30 mL ethyl acetate. It was filtered under gentle aspiration to remove the liquid. The residue was homogenized twice again with 100 mL of ethyl acetate for 30 sec each time and was filtered through the same Na_2SO_4 column. Finally, the column was rinsed with 30 mL of ethyl acetate. The pooled extract was transferred to a 500 mL round bottom flask and gently flash-evaporated (*ca.* 30°C) to *ca.* 3 mL. The concentrate was quantitatively transferred using at least 3 small rinses of ethyl acetate, to a 15 mL graduated centrifuge tube and its volume was adjusted by N_2 evaporation to 4 mL (5 g/mL) so that 5.0 g of fish = 1 mL of extract.

(b) Cleanup: A double microcolumn system consisting of 2 large Pasteur pipets (Fisher Scientific, Cat. No. 13-678-8) jointed by a Tygon tubing sleeve was used for the clean-up. The lower column was packed with 3 cm of acid-washed Nuchar® SN (Fisher Scientific) (Brown 1975) mixed with Whatman CF-11 cellulose powder (4:10, w/w). The upper column was packed with 3 cm of activated Florisil (Fisher Scientific) topped with 1.5 cm Na_2SO_4. The upper column was discarded after loading 1 mL (5 g) of the crude extract and washing with 8 mL of ethyl acetate. It was replaced by an empty large Pasteur pipet as a solvent reservoir. Then, the lower column, which contained the partially-cleaned sample, was eluted with 50 mL of 20% methanol in ethyl acetate. The eluate was flash-evaporated to approximately

0.5 mL and was quantitatively transferred with at least 3 rinses of small amounts of ethyl acetate into a 15 mL graduated centrifuge tube with cap. The final volume was adjusted with ethyl acetate prior to GLC analysis.

Gas chromatographic analysis

The aminocarb residues present in the final extracts and concentrates were analyzed by Hewlett-Packard (HP) GLC with the following operating parameters:

Gas chromatograph: HP 5710 A

Detector: NP-FID
Detector temp.: 250°C
Injector temp.: 200°C
Oven temp.: 170°C
Carrier gas and flow rate:
He = 34 mL/min
Plasma gas flow rate:
Air = 70 mL/min
H_2 = 4 mL/min

Column: 4 ft x 4 mm glass column packed with 1.5% OV-17 plus 1.95% OV-210 on Chromosorb W, "HP", 80/100 mesh

External standard: Aminocarb (analytical grade of 99.7% purity supplied by Chemagro Chem. Co., Toronto, Ont.), standard solutions (range 0.1 µg/mL to 1.0 µg/mL) were prepared in ethyl acetate for instrument calibration. Peak height for 5 µL injection of 0.10 µg/mL standard was 40 mm at attenuation 1 x 16 and the retention time for the insecticide was 4.7 min.

Detector response was calibrated daily with analytical standards. Quantitative information was obtained from the direct relationship of the concentration of insecticide to the maximum peak height. Standards were analyzed periodically during the analysis of the residues.

Spikes and blanks were introduced into each batch of analytical samples, typically at the extraction and column cleanup steps, in order to assess analytical recovery and the effects, if any, of reagent changes.

Recovery levels and detection limits

Aliquots of prespray and or control block sediment, moss, watercress and fish were fortified in quadruplicate at 1.0, 0.50, 0.10 and 0.01 µg/g levels of aminocarb, extracted, cleaned and analyzed as per the foregoing method. The average percent recoveries in all of them were 96 ± 8, 98 ± 11, 93 ± 7, 84 ± 11 respectively at 1.0, 0.50, 0.10 and 0.01 µg/g fortification levels. The average recovery in pre-spray or control block stream water, using the same fortification levels per liter ranged from 103 to 96% with a mean value of 98 ± 7%. These values were checked periodically during the study and were found to be consistent.

All residue values are reported in ppb [ng/g for solid matrixes ("as sampled" or "fresh wt." basis) and ng/mL for water] levels and have not been corrected for recoveries. Very large variations in moisture contents [drying 10.0 g samples in triplicate at 105°C for 16 h in a thermostatic oven (AOAC 1955)] were observed in the substrates especially for watercress and moss samples. The residue levels of the substrates are also recorded on an "oven-dry weight" basis in this report, but they are not used in the discussion.

The GLC detection limit for the standard was 20 pg and the analytical limit of detection (minimum detection limit, MDL) for the insecticide in the solid substrates studied was 0.001 µg/mL of final extract for injection. This in turn was equivalent to 0.001 µg/g or 1.0 ng/g (1.0 ppb) of the same on the "as sampled basis". Similarly, the MDL for water was fixed at 0.1 ppb (0.1 ng/

mL), although a lower detection limit was achievable for it.

All solvents used in the study were pesticide grade. Anhydrous Na_2SO_4 was treated overnight at 260°C prior to use. Laboratory sources of contamination were monitored throughout by conducting periodic reagent blank checks. Contamination of apparatus, glassware, etc. was found to be negligible during the period of study.

RESULTS AND DISCUSSION

Spray deposition

The concentrations (g/ha) of aminocarb found on the glass slides (Table 3) varied enormously (range 0.56 to 96.52 g/ha) in all 4 applications due to various physical factors acting on the spray cloud released by the aircraft. Droplet size and evaporation rate, droplet speed including terminal velocity, forest type, existing local climatic conditions such as temperature, wind velocity, wind direction and relative humidity, could have played significant roles. Therefore it is extremely hard to explain adequately the observed deposit patterns.

The data presented clearly demonstrate the influence of additives present in the tank-mixes on deposit levels. The oil formulation (Matacil 180FO), containing Shell I.D. 585, a volatile petroleum distillate, produced on average for both applications, a low deposit level (20.13% per application) due to fast droplet evaporation, which in turn decreased the droplet deposition rate. The emulsion formulation (Matacil 180FE) produced an average deposit level of about 32%, almost 60% higher than that produced by 180FO. The low deposit levels that resulted from the oil formulation could be due to the high volatility of the petroleum additive, which on evaporation caused spray droplets in the aerosol ($< 50\mu$ m) category and these likely had low terminal velocities with poor impaction efficiency on glass slides. Droplet impaction efficiency decreases with decrease in droplet diameter (May and Clifford 1967).

Results of the spray deposit also indicate that the first application in Block 82 (29.9% deposition) and the second application in Block 86 (40.86% deposition) were more successful in producing heavier concentrations on stream banks. The average percent deposition on the forest floor (stream banks) for all 4 applications was only 22.89%, agreeing with our earlier observations (Sundaram et al. 1976; Sundaram and Szeto 1984; Sundaram and Nott 1985).

Aminocarb in stream water

After its entry into the aquatic environment, through direct (aerial spray) or indirect (leaching and run-off) methods, aminocarb, depending on its water solubility, adsorption property, partition coefficient (K_{ow} 30 ± 10 at pH 6.0; NRCC 1982), etc. may remain in solution or may be adsorbed on suspended particulates and sediment and incorporated into plant and animal tissues remaining as extractable or unextractable (bound) residue. The chemical is sparingly soluble in water (2000 mg/L) and is appreciably hydrophobic (NRCC 1982; Worthing and Walker 1983). The more hydrophobic a compound, the higher its partition coefficient and bioaccumulation. The K_{ow} is rather low for aminocarb, therefore its bioaccumulation potential will not be significant. The persistence of aminocarb in water is also influenced by pH (hyrolysis), temperature (higher temperature results in rapid loss due to volatilization), incident light (hv) [UV radiations destroy the chemical (Crosby et al. 1965)], and the biological characteristics including microbial composition of the stream. The relative importance of each and the different routes of movement in the aquatic environment and rates by which the chemical degrades are still not clearly delineated. Aminocarb is stable under acidic conditions. Its half life at 20°C and pH 5 is approximately 90d (NRCC

Table 3. Spray deposit assessment

Experiments	Block 82 (Matacil 180FO)		Block 86 (Matacil 180FE)	
	1st application	2nd application	1st application	2nd application
No. of glass slides laid out	15	15	13	15
Conc. range found on glass slides (g/ha)	3.43-41.46	0.56-16.09	6.63-22.53	4.96-96.52
Amount deposited (average) (g/ha)	20.93	7.23	15.69	28.60
No. of slides on either side of average deposit	7/8	9/6	6/7	10/5
Dosage (g/ha)	70	70	70	70
Percent deposited[a]	29.90	10.37	22.41	40.86
Formulation analysis				
Expected (g AI/100 g)	4.79		4.79	
Observed* (g AI/100 g)	4.82		5.05	

[a]Average % deposition for 4 applications = 22.89
Average % deposition for oil formulation = 20.13
Average % deposition for emulsion formulation = 31.63
*Single sample received for both applications.

1982). The stream water sampled had a pH range of 6.1 and 6.3, therefore hydrolytic transformation leading to its loss may not be significant. Also the vapor pressure of aminocarb is low (2.3×10^{-3} Pa at 20°C) (NRCC 1982) and consequently the potential for volatilization of the insecticide from the water surface, apart from codistillation, would not be very high.

The concentrations (ppb) of aminocarb present in the top 1 cm of water collected at different intervals of time following aerial spray from two different streams, one in Block 82 and the other in 86, are given in Table 4. No correlation could be found between the deposits on glass plates and the residue levels found in water. Peak concentration levels (3.06, 22.64 and 9.18 ppb) were usually (except Block 82-2nd application) found in water 1 h after the application and dissipated rapidly, as observed earlier by Sundaram et al. (1976), to below the detection limit (0.1 ppb) within 24 h. The high concentration levels obtained indicate that the insecticide is concentrated initially on the water surface as microlayers or films due to the presence of hydrophobic adjuvants (usually petroleum distillates) in the technical (Matacil 180F) as well as in the formulated (Matacil 180FO) material. Kingsbury (1978) observed that fenitrothion insecticide in oil-based solutions remained in the epilimnium of lake waters. As pointed out earlier, aminocarb itself has low solubility in water. When it is present as a solute in the petroleum distillate (Matacil 180FO), it is apparent that because of the hydrophobic nature of the solute, the chemical and the solvent would have a great tendency to concentrate near the surface as a slick instead of forming a solution through mixing or of producing a suspension with the water column. Consequently the rate of loss of the chemical through codistillation and/or volatilization would be appreciable because of exposure. Volatilization from the surface microlayer has been observed for fenitrothion (Maguire and Hale 1980). The rate of movement of the surface layer downstream and the rapid counter current distribution and exchange (Eidt et al. 1984) of the chemical from oil phase to water due to turbulence would be high especially if the stream discharge is high (Table 2) These three processes in addition to dilution, dispersion and sorption factors, readily explain the rapid loss of the chemical from the peak level of 3.06 ppb to below the detection level (0.10 ppb) from Bear Brook within 12 h of its application.

Table 4. Residues of aminocarb (ppb)* in water sampled from Bear Brook (Block 82) and Yoho Stream (Block 86) following the application of aminocarb formulations

Time after spraying (h)	Block 82 (Bear Brook: oil formulation)		Block 86 (Yoho Stream: emulsion formulation)	
	1st application	2nd application	1st application	2nd application
Pre-spray	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	3.06	0.57	22.64	9.18
3	0.37	1.34	14.53	6.46
6	0.10	N.D.	4.11	2.66
12	N.D.	N.D.	0.25	0.62
24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*Average of 3 determinations; deviation from the mean was less than 7%.
N.D. not detectable; detection limit 0.10 ppb.

The longer persistence of aminocarb in Yoho Stream (Block 86), even after 12 h post-spray, to a 0.62 ppb level is attributable to various factors. The hydrophilic nature of the Atlox emulsifier in the spray mix would have enhanced the surface to subsurface mixing of the insecticide in the water column due to turbulence thus minimizing its potential for codistillation from the water surface. Moody et al. (1978) and Eidt et al. (1984) have observed such rapid mixing of emulsifiable concentrates of fenitrothion insecticide in stream waters. Also, because of its rapid dispersion, aminocarb could have very likely existed as a bound residue onto suspended particulates, increasing its persistence. Atwell (1978) reported that aminocarb is strongly bound to soil particulates. The slower flow rate of the stream (Table 2) would also have contributed to its persistence in water. In summary, we speculate that the primary causative factors for the rapid loss of aminocarb from the water surface appeared to be from physical factors, although metabolic and chemical factors could have played secondary roles. Because of the rapid dissipation, the half-life of the chemical in stream waters was not computed from the data in Table 4.

Sediment

Peak residue levels of aminocarb in stream sediments (Tables 5 and 6) were found in 3 h post-spray samples but were usually very low. They were just above the detection limit (1.0 ppb) in Bear Brook after the first application. The samples from Yoho Stream (3 h post-spray) contained significantly higher residue levels (5.8 ppb, wet wt.), nearly 3 times higher than those at Bear Brook (1.8 ppb, wet wt.). The residue levels in sediments usually correlated directly with the concentrations of the chemical in water. The residues were lost rapidly; within 6 h from Bear Brook and within 12 h from Yoho Stream. It is apparent from the data that sediment does not act as a major sink for aminocarb at the operational dosage of 70 g AI/ha in aquatic environments, but the question needs further investigation because error in these data may be high. A stream application study (Sundaram and Szeto 1985) conducted earlier showed poor partitioning of aminocarb between water and sediment, consequently low concentration levels were found in the sediment confirming the present observation. The residue levels found in the earlier study also disappeared rapidly, probably due

Table 5. Residues of aminocarb (ppb)[+] in moss and sediment samples collected from Bear Brook (Block 82) following Matacil 180FO application

Time after spraying (h)	Moss				Sediment			
	1st application		2nd application		1st application		2nd application	
	A.S.	O.D.*	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.
Pre-spray	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	80	330	30	120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	70	290	40	190	1.8	3.4	N.D.	N.D.
6	70	310	40	150	1.1	2.1	N.D.	N.D.
12	50	250	10	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
24	60	320	10	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. = not detectable; detection limit 1.0 ppb

A.S. = as sampled

*O.D. = oven dry (mixed composite samples of 10.0g aliquots in triplicate were weighed and dried at 105°C for 16 h and reweighed). Minimum detection limit 1.0 ppb

[+]Average of triplicate analyses; deviation from the mean was 16% for sediment and 14% for aquatic plants.

Table 6. Residues of aminocarb (ppb)† in watercress, moss and sediment collected from Yoho Stream (Block 86) following Matacil 180FE application

Time after spraying (h)	Watercress				Moss				Sediment			
	1st application		2nd application		1st application		2nd application		1st application		2nd application	
	A.S.	O.D.*	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.
Pre-spray	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	390	2180	660	3770	120	216	210	389	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	880	7560	690	5480	160	286	198	341	5.8	9.7	1.4	2.2
6	750	4610	370	1760	174	301	171	314	3.3	5.9	1.1	1.9
12	410	2810	210	1190	81	142	89	153	1.2	2.1	N.D.	N.D.
24	199	1175	104	511	55	72	77	144	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. = not detectable; detection limit 1.0 ppb

A.S. = sampled

*O.D. = oven dry (mixed composite samples of 10.0 g aliquots in triplicate were weighed and dried at 105°C for 16 h and reweighed)

†Average of triplicate analyses; deviation from the mean was 16% for sediment and 14% for aquatic plants.

to the physical (desorption), chemical and biological processes described above.

It was evident from both studies that the aminocarb in the oil-based formulation was not as strongly adsorbed to sediment particles as the emulsion formulation was. In general, the insecticide concentrations in the sediment also reflected (1) the influence of additives present in the formulation and (2) the stream flow. These two factors seem to decide the overall accumulation and persistence of the insecticide in this substrate. The uptake and retention of insecticides in sediments are relatable to the type and composition of sediments, especially as Eidt et al. (1984) observed, to the organic content in them. In the present study, the sediments found in the stream beds were composed primarily of sandy materials. Further studies in the laboratory under controlled conditions, are necessary to evaluate the role of additives in the uptake, retention and partitioning of this chemical in sediments and the role of organic carbon in the adsorption/desorption processes.

Aquatic plants (moss and watercress)

Tables 5 and 6 give levels of aminocarb detected in aquatic plants (moss and watercress, and moss was the only one common to both streams) collected in the same place as water was sampled. The residue levels found in them were much higher than the concentrations in water (Table 4), showing the affinity of aminocarb for these substrates. The peak concentration in moss from Bear Brook was 80 ppb (1 h post-spray, wet weight, 1st application) compared to 210 ppb in Yoho Stream (1 h post-spray, wet weight, 2nd application) and no correlation existed to the residue levels found in water (Table 4). The residue levels in them decreased with time, but persisted beyond 24 h.

Watercress contained higher levels of aminocarb than moss until 24 h post-spray, suggesting faster uptake and retention of the chemical by the plant. The higher residue level found in this plant is relatable to its habitat. Watercress is a surface dweller and it is possible that it received the initial aminocarb deposit directly, which would account for the higher concentration levels (peak concentrations of 880 and 690 ppb, as sampled, 3 h post-spray). Concentration levels in moss were 80 and 40 ppb for Block 82 and 174 and 210 ppb for Block 86 (Table 6). The data also show the ability of watercress to absorb aminocarb from water rapidly and the peak levels observed are consistent with the residue levels found in water. The subsequent disappearance of aminocarb from the plant was slow. The loss may be due to desorption, volatilization from the exposed leaf surface and/or to biochemical and photolytic degradation. Abdel-Wahab and Casida (1967) and Abdel-Wahab et al. (1966) suggested similar dissipation pathways for the chemical on bean foliage. Residues persisted in both watercress (199 and 104 ppb) and moss (6 and 10 ppb in Block 82 and 55 and 77 ppb in Block 86) samples beyond the last sampling period of 24 h. The possible biological availability of such low deposits to microorganisms such as algae, plankton, etc. and accompanying potential ecological ramifications, if any, are still unknown.

Using the peak concentrations of aminocarb found in plants and the corresponding water levels, bioconcentration factors (BCF) [aminocarb concentration in the aquatic plant (as sampled)/aminocarb concentration in water] for these two species are:

Block 82 (Bear Brook) - moss:
1st application = 26
2nd application = 30
Average = 28

Block 86 (Yoho Stream) - moss:
1st application = 42
2nd application = 23
Average = 33

watercress: 1st application = 61
2nd application = 107
Average = 84

The lower BCF levels (28 and 33) found in moss compared to watercress (BCF 84) are primarily due to its habitat (submergence), high stream discharge and the hydrophobic oil formulation used in the block which caused the active material to remain primarily on the surface as a film, reducing its availability to the plant. Such conditions were not experienced by watercress and therefore the residue levels in it were high. Moody *et al.* (1978) found such a phenomenon in duckweed, *Lemna minor* L. exposed to fenitrothion spray.

Fish

Residues of aminocarb found in brook trout (Block 82, Bear Brook) and Atlantic salmon (Block 86, Yoho Stream) at intervals of time following aerial sprays are recorded in Table 7. The organisms accumulated residue levels not far in excess of those present in water (Table 4). The BCF values obtained using the maximum concentration found in fish and the corresponding water concentration varied enormously. The values, as shown below, were high for trout and considerably lower for salmon.

Brook trout	(1st application)	16.5
	(2nd application)	5.8
	Average	11.1
Atlantic salmon	(1st application)	0.6
	(2nd application)	0.4
	Average	0.5

The low value found for salmon is due to low uptake rate and high excretion rates of the chemical resulting in low accumulation compared to the concentration in water. This appears not to be true for trout. The accumulation coefficient [uptake rate/excretion rate] for salmon in a dynamic stream system, as the above data show, would be extremely low compared to trout.

Following the application of 180FO, maximum levels of 6.1 and 3.3 ppb of aminocarb were found in the brook trout tissues after 3 h (1st application) and 1 h (2nd application), respectively (Table 7). The

Table 7. Residues of aminocarb (ppb)* in fish sampled from Bear Brook (brook trout - Block 82) and Yoho Stream (Atlantic salmon - Block 86) following the application of aminocarb formulations

Sampling time (h)	Bear Brook (brook trout - Block 82) - oil formulation		Yoho Stream (Atlantic salmon - Block 86) - emulsion formulation	
	1st application	2nd application	1st application	2nd application
Pre-spray	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	3.5	3.3	13.8	3.7
3	6.1	1.7	-	-
6	3.3	1.7	5.3	1.8
12	2.6	1.0	1.0	2.0
24	N.D.	N.D.	N.D.	-
72	N.A.	N.A.	N.A.	1.0
288	-	-	-	-
312	-	-	-	N.D.

*Values are the mean of 3 determinations with S.D. ± 12%.
Average weight of fish = 11 ± 7 g.
Average length of fish = 8 ± 3 cm.
N.D. = not detectable; detection limit 1.0 ppb based on wet weight of fish.
N.A. = not analyzed.

accumulated residues were rapidly lost by elimination and metabolism and after 12 h none was detected. The aminocarb concentrations in salmon samples collected from Yoho Stream, sprayed with 180FE, were high (13.8 and 3.7 ppb 1 h post-spray following 1st and 2nd applications), and a similar but less rapid loss was evident. Detectable levels (1.0 ppb) were found in fish tissues up to 72 h post-spray (2nd application). This observation strengthens the hypothesis made earlier that the addition of hydrophilic additives (Atlox 3409F emulsifier), somehow prolonged the residual activity of aminocarb in water (0.62 ppb 12 h post-spray) thereby influencing its uptake by salmon. Such comparisons have limited validity because variations in species (brook trout *vs* Atlantic salmon), habitats and feeding habits would ultimately influence the biochemical mechanisms of uptake, degradation and elimination at different rates. However, the data demonstrate clearly that both trout and salmon have the ability to metabolize and/or eliminate aminocarb rapidly within 72 h post-spray. Similar observations were made earlier under laboratory (Szeto and Holmes 1982) and field conditions (Sundaram and Szeto 1985).

No mortality or any noticeable unusual behavior (neurotoxic symptoms) was observed among the fish species during the study period. They looked active and alert with normal feeding habits, indicating their tolerance to the chemical at the observed stream concentrations. From the foregoing observations as well as the low concentrations found in stream waters and the low BCF values obtained, it is apparent that aminocarb did not accumulate and persist in fish tissues and, at the current operational dosage of 70 g AI/ha, the chemical would not pose any significant hazard to stream fish populations.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Two tank mixes of a new formulation of aminocarb (Matacil 180F - a suspension concentrate) were field tested in a forest area in the province of New Brunswick to determine the distribution, persistence and fate of the active material in the aquatic environment. Two formulations of Matacil 180F, (1) Matacil 180F (25.93 v%) diluted with Shell I.D. 585 (74.07 v%) (oil formulation-Matacil 180FO) and (2) Matacil 180F (25.93 v%) admixed with Atlox 3409F (1.27 v%) and water (72.80 v%) (emulsion formulation-Matacil 180FE) were applied separately to different blocks containing streams (82 with oil based and 86 with emulsion) twice at 70 g AI/ha by means of a fixed-wing aircraft.

The distribution, dissipation and persistence of aminocarb in various aquatic substrates and its deposition characteristics on the forest floor (stream banks) were studied. Aquatic materials such as stream water, sediment, aquatic plants and fish species were collected at intervals of time from the streams. Residue levels in all the substrates were determined by GLC analysis after solvent extraction and necessary cleanup.

The additives in the formulation played a significant role in the deposition characteristics of the material. The emulsion formulation usually produced a higher deposition on the forest floor (stream bank) and in stream waters than the oil formulation. The average deposition at ground level for all four applications was only 23%.

Initial residue levels (1 h post-spray) of aminocarb ranging from 22.64 to 0.57 ppb were found in stream waters and they disappeared very rapidly due to various physicochemical and biological processes. The emulsion formulation of aminocarb persisted longer in water than the oil formulation, probably because of the presence of the hydrophilic surfactant Atlox 3409F. The persistence of the chemical in water also depended upon water pH, stream discharge rate (dilution), temperature, turbidity and other biotic and abiotic factors.

Aquatic plants acted as sinks for aminocarb. The surface dwelling watercress showed rapid uptake and accumulation of the chemical with a peak concentration of 880 ppb and the residues persisted at 199 ppb beyond the 24 h sampling period. The peak residue level in submerged moss was only 174 ppb and the chemical persisted at relatively low levels (77 ppb) for the same period. The data show that moss has a higher tendency to retain the chemical than does watercress.

Sediments contained above the detectable levels of aminocarb (range 1.8 to 5.8 ppb) and did not act as sink for the chemical. The residues were lost rapidly. Fish samples collected from both streams contained a maximum of 6.1 to 13.8 ppb of aminocarb. The chemical was metabolized and or eliminated rapidly from them. It did not accumulate and persist in fish tissues. The concentration in fish varied according to the formulation sprayed. The emulsion formulation usually gave a higher level of aminocarb in fish and stayed longer in the tissues than the oil formulation. No mortality or noticeable behavioral changes in fish species were observed during the experimental period.

In the present era, unrestricted use of potent insecticides to control insect pests is viewed with extreme caution. In this regard, aminocarb with its high toxicity to target pest and low toxicity to other animals along with its low level of persistence in the environment could not pose any significant hazards if safe and judicious use protocols are followed.

ACKNOWLEDGMENTS

I acknowledge the technical support of R. Nott, J. Broks and C. Beith. Messrs. E.G. Kettela, D. Kreutzweiser and R. Nott assisted in the field work. My special thanks go to the Forest Protection Ltd., Fredericton, N.B. for helping in the spray application.

LITERATURE CITED

Abdel-Wahab, A.M.; Casida, J.E. 1967. Photoxidation of two 4-dimethylamino aryl methylcarbamate insecticides (Zectran® and Matacil®) on bean foliage and of alkylaminophyenyl methylcarbamates on silica gel chromatoplates, J. Agric. Food Chem. 15:479-487.

Abdel-Wahab, A.M.; Kuhr, R.J.; Casida, J.E. 1966. Fate of C^{14}-carboynyl-labelled insecticide chemicals in and on bean plants. J. Agric. Food Chem. 14:290-298.

A.O.A.C. 1955. Official Methods of Analysis (8^{th} ed.). Assoc. Official Anal. Chem., Washington, D.C. 1008 pp.

Atwell, S.H. 1978. Soil adsorption and desorption of C^{14}-Matacil®. Mobay Chem. Corp. Rept. 66424.

Brown, M.J. 1975. Improved determination of residues of phorate and its principle metabolites. J. Agric. Food. Chem. 23:334-335.

Crosby, D.G.; Leitis, E.; Winterlin, W.L. 1965. Photodecomposition of carbamate insecticides. J. Agric. Food Chem. 13:204-207.

Eidt, D.C.; Sosiak, A.J.; Mallet, V.N. 1984. Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) headwater streams. Arch. Environ. Contam. Toxicol 13:43-52.

Kingsbury, P.D. 1978. A study of the distribution, persistence and biological effects of fenitrothion applied to a small lake in an oil formulation. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst. Inf. Rept. FPM-X-13.

Maguire, R.J.; Hale, E.J. 1980. Distribution of fenitrothion sprayed on a pond: kinetics of its distribution and transformation in water and sediment. J. Agric. Food Chem. 28:372-378.

May, K.R.; Clifford, R. 1967. The impaction of aerosol particles on cylinders, spheres, ribbons and discs. Ann. Occupational Hyg. 10:83-95.

Moody, R.P.; Greenhalgh, R.; Lockhart, L.; Weinberger, P. 1978. The fate of fenitrothion in an aquatic ecosystem. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 19(1):8-14.

NRCC. 1982. Aminocarb: The Effects of Its Use on the Forest and the Human Environment. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. National Research Council of Canada, NRCC No. 18979, 253 pp.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposition from calibration trials and spray operations. Env. Can., Can. For. Serv. Bimonthly Res. Notes 30(5):23.

Sundaram, K.M.S.; Volpe, Y.; Smith, G.G.; Duffy, J.R. 1976. A preliminary study on the persistence and distribution of Matacil® in a Forest Environment. Can. For. Serv., Chem. Cont. Res. Inst. Inf. Rept CC-X-116, 44 pp.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Distribution and persistence of aminocarb in terrestrial components of the forest environment after semi-operational application of two mixtures of Matacil® 180F. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst., Inf. Rept. FPM-X-67, 10 pp.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y. 1984. Persistence of aminocarb in balsam fir foliage, forest litter and soil after aerial application of three formulations. J. Agric. Food Chem., 32:1138-1141.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y. 1985. Distribution and persistence of aminocarb in stream water, sediment and fish after application of three Matacil® formulations. J. Environ. Sci. Health, B20(2):187-200.

Szeto, S.Y. and Holmes, S.B. 1982. The lethal toxicity of Matacil® 1.8F to rainbow trout and its *in vivo* metabolism. J. Environ. Sci. Health, B17(1): 51-61.

Worthing, C.R.; Walker, S.B. 1983. The Pesticide Manual, 7th ed. British Crop Protection Council, Croyden, England.

Distribution, dissémination et persistance de l'aminocarbe dans les composantes aquatiques du milieu forestier après l'épandage aérien de deux formulations de Matacil^{MD} 180F

K.M.S. Sundaram

Rapport d'information FPM-X-78F
Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Forêts Canada
Sault Ste. Marie (Ontario)
1989

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1989
Numéro de catalogue Fo46-16/78F
ISBN 0-662-95366-5

Il est possible d'obtenir sans frais des exemplaires de cette publication auprès des:

Services d'information
Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Forêts Canada
C.P. 490
Sault Ste. Marie (Ontario)
Canada P6A 5M7

Des copies ou microfiches de cette publication sont en vente chez:

Micromédia Ltée
Place du Portage
165, rue Hôtel-de-Ville
Hull (Québec)
J8X 3X2

This publication is also available in English under the title *Distribution, dissipation and persistence of aminocarb in aquatic components of the forest environment after aerial application of two Matacil[MD] formulations*.

Introduction

L'aminocarbe (marque de commerce: Matacil^{MD}) [4-diméthylamino-*m*-tolyl N-méthylcarbamate] a été utilisé pour lutter contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette (*Choristoneura fumiferana* [Clem.]) dans l'est du Canada depuis 1970, d'abord à l'échelle expérimentale puis à l'échelle opérationnelle. À ce jour, environ 1,0 x 10 kg de ce produit ont été épandus sur une superficie de 10 sur 10 ha de forêt. L'insecticide est habituellement appliqué par aéronef à raison de 2 x 0,07 kg/ha sous forme d'une formulation homogène à base d'huile (Matacil 180D) contenant (% en poids) 19,5 % d'aminocarbe, 30,0 % de diluant d'insecticide Shell 585 (Shell Canada Ltd., Toronto [Ontario] Canada) et 50,5 % de nonylphénol (Rohm and Haas Canada Ltd., West Hill [Ontario] Canada). Comme le nonylphénol, principal adjuvant de la formulation, s'est révélé toxique pour les jeunes saumons de l'Atlantique (*Salmo salar)*, la compagnie Chemagro Chemical de Toronto, qui commercialise le Matacil, a lancé sur le marché une suspension fluidifiable, le Matacil 180F, qui contient des particules d'aminocarbe produites par voie sèche (2-3 µm D) en suspension dans l'huile, qui peuvent servir à l'épandage aérien à l'état d'émulsion à base d'eau (Matacil 180FE) ou de formulation à base d'huile (Matacil 180FO).

Au cours de la saison sur le terrain de 1981, deux programmes de recherche (l'un près de Bathurst (Nouveau-Brunswick) et l'autre près de Searchmont [Ontario]) ont été entrepris par la section de la chimie de l'Institut pour la répression des ravageurs forestiers (IRRF), de Forêts Canada, afin d'obtenir des données sur l'évolution et la persistance dans l'environnement de l'aminocarbe présent dans le nouveau Matacil fluidifiable lancé sur le marché (Matacil 180F). L'étude effectuée près de Bathurst, qui consistait en un épandage expérimental, a permis d'obtenir des informations précieuses sur la distribution, la persistance et l'évolution du produit dans le milieu terrestre (Sundaram et Szeto, 1984). Une étude comportant une application ponctuelle dans un cours d'eau, effectuée près de Searchmont (Ontario) a permis d'évaluer les propriétés chimiques et l'évolution du produit dans un écosystème aquatique (Sundaram et Szeto, 1985).

Un programme élargi de recherche sur le terrain a été entrepris au cours de la saison d'épandage de 1982, au Nouveau-Brunswick, pour évaluer l'impact, la distribution, la persistance et la dissémination dans l'environnement de l'aminocarbe contenu dans le Matacil 180F, dans un écosystème de cours d'eau forestier, dans des conditions d'épandage semi-opérationnelles. Le Matacil 180F a été épandu séparément sur deux lots désignés 82 et 86 à raison de 70 g/ha d'ingrédient actif par deux fois, sous forme de deux formulations différentes, dont l'une contenait un distillat de pétrole (diluent pour insecticide Shell, I.D. 585) (Matacil 180FO) (Lot 82) et l'autre, l'émulsifiant Atlox 3409F et de l'eau (Matacil 180FE) (Lot 86). Ce sont les aspects chimiques de cette étude qui sont présentés dans ce rapport.

Produits et méthodes

Choix des lots

Deux lots de forêt qui faisaient auparavant partie du programme d'épandage opérationnel de pesticides forestiers au Nouveau-Brunswick en 1982 ont été choisis pour les épandages expérimentaux des formulations de Matacil 180F (figure 1). Le lot 86 (45°42' [latitude], 66°49'W [longitude]) était situé à environ 35 km au sud-ouest de Fredericton et 12 km à l'ouest du village de Tracy (figure 2). Les 3200 ha de superficie traitée consistaient en une forêt boréale mélangée, comprenant des épinettes *Picea* spp., des sapins baumiers (*Abies balsamea*), des peupliers faux-trembles (*Populus tremuloides*), des bouleaux blancs (*Betula papyrifera*) et des érables rouges (*Acer rubrum*). Le ruisseau Yoho, qui prend sa source dans le lac Yoho à l'extérieur du lot, s'écoule en direction sud en traversant le lot, puis vers l'est le long de la bordure sud de la région traitée pour sortir du lot à l'est et se jeter dans la rivière Oromocto. Une station d'échantillonnage, facile d'accès, a été aménagée dans le cours d'eau (figure 2) à l'intérieur du lot, afin de prélever des échantillons du milieu aquatique. Le ruisseau abrite des populations viables de jeunes saumons de l'Atlantique (*Salmo salar*), ainsi que d'autres espèces de poissons.

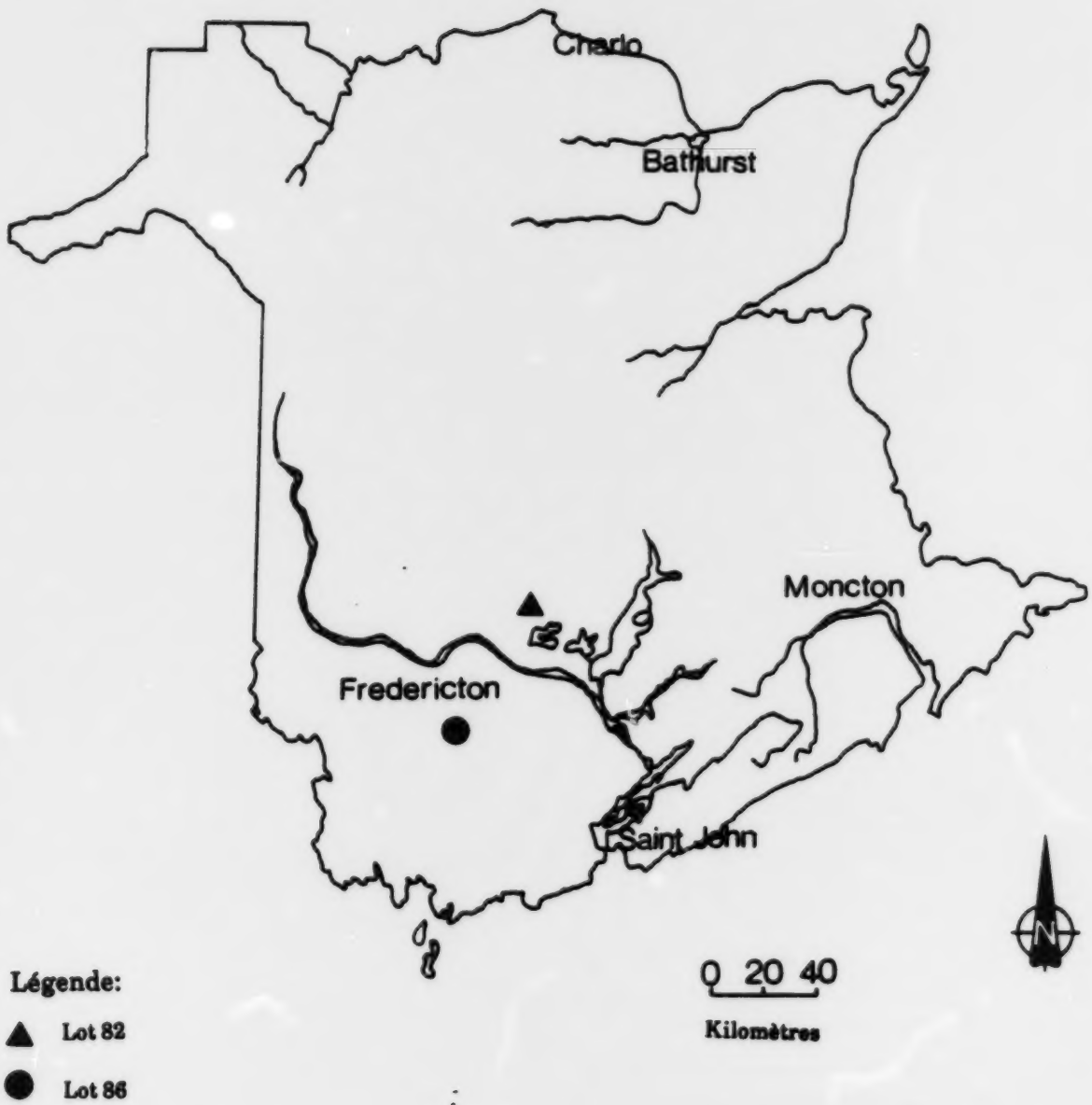


Figure 1. Lots d'épandage expérimental de Matacil au Nouveau-Brunswick en 1982.

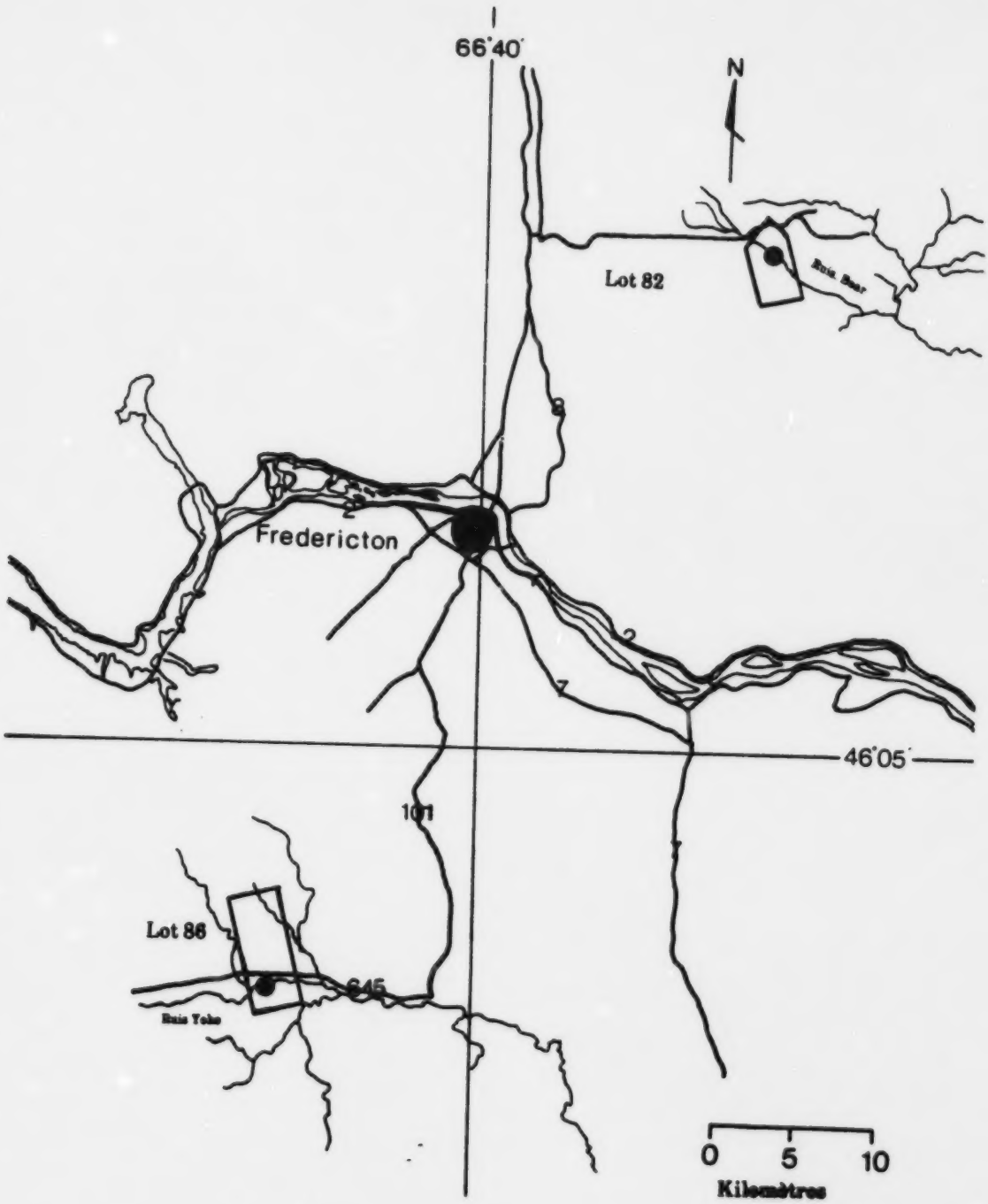


Figure 2. Lots d'épandage et sites d'échantillonnage aquatique (indiqués par des points noirs) dans les lots 82 et 86.

Le lot 82 (46°08'N [latitude], 66°49' [longitude]) se trouvait à environ 25 km au nord-est de Fredericton (figure 2) et à 10 km à l'est du hameau Lower Durham. La majeure partie des 4300 ha du lot était peuplée d'épinettes et de sapins baumiers de basses terres, parsemée de sections d'érables rouges, de peupliers faux-trembles et de bouleaux à papier. La couverture forestière était semblable dans les deux parcelles traitées à la seule différence que c'est l'épinette rouge (*Picea rubens* Sarg.) qui dominait dans le lot 82, tandis que le sapin baumier abondait dans le lot 86. Une station d'échantillonnage aquatique (couvrant environ 400 m^2 de superficie de ruisseau) a été aménagée près du centre de la portion traitée du ruisseau Bear, qui pénétrait dans le lot, dans le coin nord-ouest, et en sortait à mi-chemin le long du périmètre ouest (figure 2). La truite de ruisseau (*Salvelinus fontinalis*) était l'espèce résidente prédominante, mais on trouvait, à l'occasion, de jeunes saumons de l'Atlantique.

Épandage

Les épandages aériens ont été effectués par Forest Protection Limited (FPL), société provinciale de la Couronne chargée de la lutte contre la tordeuse au Nouveau-Brunswick. Des repères ont permis de vérifier si les tracés d'épandage étaient bien suivis; tous les sites d'échantillonnage ont été bien couverts.

(i) Lot 82

Le lot 82 a été traité deux fois au Matacil 180F à raison de 0,070 kg/ha d'ingrédient actif dans 1,46 L/ha de solution à base d'huile. Le mélange d'épandage consistait en:

Matacil 180F	25,93 % en volume
Diluant pour insecticide 585	74,07 % en volume

L'épandage a été fait à partir d'un aéronef TBM Avenger équipé de buses à jet en éventail (Teejet) 1010, volant à une vitesse de 150 nœuds et à une altitude de 15 à 30 m au-dessus du couvert forestier. L'épandage a débuté à 6 h 30 HAA (heure avancée de l'Atlantique) le 4 juin. Les avions volaient en direction nord-sud, en progressant de l'est vers l'ouest. Le dernier passage a été terminé à 7 h 05 HAA. Le deuxième épandage a commencé à 5 h 50 HAA pour se terminer à 6 h 24 HAA le 9 juin.

Les conditions météorologiques au moment de l'épandage sont résumées ci-dessous:

Épandage	I	II
Date de l'épandage (1982)	4 juin	9juin
Heure (h, HAA) - début	0630	0550
- fin	0705	0624
Température au sol	7°C	11°C
- 10 m au-dessus du couvert forestier	9°C	10°C
Direction du vent	E	N-E
Vitesse moyenne du vent (km/h)	7,5	7,5

(ii) Lot 86

Le lot 86 a été traité deux fois au Matacil 180F à raison de 0,070 kg/ha d'ingrédient actif dans 1,46 L/ha de solution aqueuse. Le mélange d'épandage consistait en:

Matacil 180F	25,93 % en volume
Atlox^{MD} 3409F	1,27 % en volume
Eau	72,8 % en volume

L'épandage s'est fait à l'aide d'un avion TBM Avenger équipé de buses à jet en éventail (TeeJet) 1010, se déplaçant à une vitesse de 150 nœuds et à une altitude de 15 à 30 m au-dessus du couvert forestier.

L'épandage a commencé à 19 h 08 HAA le 31 mai, l'avion volant en direction nord-sud et progressant de l'est vers l'ouest. Le dernier passage s'est fait à 19 h 33 HAA. Le deuxième épandage a commencé à 5 h 54 HAA le 8 juin, le dernier passage étant terminé à 6 h 29 HAA. Encore une fois, l'avion volait en direction nord-sud et progressait de l'est vers l'ouest. La superficie traitée pour les deux épandages était de 3200 ha.

La composition des formulations épandues, des dosages et des taux d'épandage, etc., est donnée au tableau 1. Certaines des caractéristiques des cours d'eau qui ont servi à l'échantillonnage de substrats aquatiques sont données au tableau 2.

Tableau 1. Composition du mélange, dosage et taux d'épandage

Formulation	Composition du mélange (v%)		Numéro du lot	Dosage (g/ha d'ing. actif)	Taux d'application (L/ha)	Superficie approximative soumise à l'épandage (ha)
180FO[a]	Matacil 180F	25,93	82	70	1,46	4300
	I.D. 585[c]	74,07				
180FE[b]	Matacil 180F	25,93	86	70	1,46	3200
	Atlox 4309F[d]	1,27				
	Eau	72,80				

[a]Matacil 180F dans l'huile.
[b]Matacil 180F dans l'eau.
[c]I.D.: diluant pour insecticide 585 fourni par Shell Canada Ltd., Toronto (Ontario).
[d]Émulsifiant fourni par Atlas Chemical Industries, Brantford (Ontario).

Les conditions météorologiques qui régnaient au moment du traitement sont résumées ci-dessous:

Application	I	II
Date d'épandage (1982)	31 mai	8 juin
Heure (h, HAA) - début	1908	0554
- fin	1933	0629
Température au sol	18°C	7°C
- 10 m au-dessus du couvert forestier	22°C	9°C
Direction du vent	S	N-E
Vitesse moyenne du vent (km/h)	7,5	7,5

Un lot témoin pour l'échantillonnage des substrats aquatiques a été choisi dans le ruisseau Meransy situé à 1 km au sud-est du village de Tracy et à 15 km à l'est du lot 86.

Méthodes d'échantillonnage

(i) Eau

Une station d'échantillonnage a été aménagée dans le milieu de chaque cours d'eau de débit moyen (environ 15 m/min) (tableau 2) et d'une profondeur d'environ 0,3 m. Chacune était recouverte d'un minimum de végétation et le lit du cours d'eau consistait principalement en sable et en gravier. Les échantillons d'eau (environ 1 L) ont été prélevés (couche supérieure de 1 cm, y compris la pellicule superficielle), en triplicata, à l'aide de pots Mason secs et propres, chaque fois 1 h avant l'épandage et 1, 3, 6, 12 et 24 h après. Ces échantillons ont été stockés dans des glacières de polystyrène garnies de

plaquettes réfrigérantes et transportés immédiatement au laboratoire de terrain aménagé dans la station régionale de Forêts Canada à Fredericton.

(ii) Sédiments

Les échantillons de sédiments (constitués surtout de gravier et de sable) ont été prélevés en triplicata selon le même échéancier et dans le même site que les échantillons d'eau. Ces échantillons ont été prélevés en abaissant soigneusement des contenants de verre couverts et inversés dans le lit du cours d'eau, en ouvrant le contenant et en ramassant environ 200 g de sédiments dans la couche supérieur de 1 cm. L'eau surnageante était ensuite soigneusement extraite du contenant et les échantillons étaient stockés dans des glacières. Au laboratoire de terrain, chaque échantillon de sédiments était filtré séparément à travers un papier filtre Whatman numéro 1 sous aspiration afin d'en éliminer l'eau en excès, puis était congelé à -20°C jusqu'au moment de l'analyse.

Tableau 2. Caractéristiques des cours d'eau

Station d'échantillonnage	Date du traitement (1982, HAA)	Largeur approx. (m)	Profondeur approx. (m)	Description de l'écoulement	Couverture du fond	Couverture des rives	Type de fond
Lot 82 Ruisseau Bear	4 juin (6 h 30) et 9 juin (5 h 50)	4-7	0,2-0,5	Écoulement modérément rapide avec quelques étangs	1-10 % de troncs d'arbres tombés, rives sapées et roches	Couvert d'aulnes 20-45 %	Cailloux et graviers, parsemés de plaques de sable et de détritus, roches abondamment recouvertes de mousse
Lot 86 Ruisseau Yoho	31 mai (19 h 08) et 8 juin (5 h 54)	8-12	0,25-1,0	Débit lent à modéré, avec quelques rides	1-2 % de galets, troncs d'arbres et rives sapées	Couvert composé d'aulnes à 5 %	Cailloux galets, secteurs de gravier, de sable et de silt, mousse abondante sur les roches

(iii) Mousse (*Fontinalis dalecarlica*, Fontinalaceae)

Les échantillons de mousse (environ 3 x 100 g) ont été prélevés sur le fond des cours d'eau à peu près au même endroit que les échantillons d'eau. L'eau en excès adsorbée a été extraite de chaque échantillon et les échantillons humides ont été placés dans des sacs de polyéthylène et stockés comme

les sédiments. La fréquence d'échantillonnage et les répétitions étaient les mêmes que pour les échantillons d'eau et de sédiments.

(iv) Cresson (*Nasturtium officinae*, Cruciferae)

Environ 3 x 100 g d'échantillons ont été prélevés à la surface de l'eau et traités tels que décrits ci-dessus.

(v) Poisson

Des échantillons de poissons (truite de ruisseau dans le lot 82 et saumon de l'Atlantique dans le lot 86 et dans le lot-témoin) ont été prélevés avant et après l'épandage à divers intervalles, à l'aide d'engins de pêche électrique. Les poissons étaient mesurés, pesés et disséqués au laboratoire de terrain. Tous les organes internes ont été extraits et les corps ont été congelés à -20°C jusqu'à l'analyse des résidus.

Évaluation du dépôt de Matacil

Deux plaques de verre (7,5 sur 7,5 cm) (considérées comme une unité) montées sur une plaque d'aluminium pliable (unité de collecte) (Randall, 1980) ont été utilisées pour l'évaluation des dépôts. Dans chaque lot (82 et 86), 15 unités de collecte ont été disposées au hasard sur les rives des cours d'eau (près des stations d'échantillonnage d'eau) pour chaque épandage, 20 min avant l'épandage. Les plaques de verre ont été recueillies 1 h après l'épandage, gardées dans une glacière de styromousse à la température de congélation et transportées au laboratoire de terrain pour une élution du dépôt. L'ingrédient actif, l'aminocarbe, a été récupéré sur les plaques par lavage à l'acétate d'éthyle (5 x 2 mL) et stockage de l'extrait d'acétate d'éthyle dans des bouteilles de réactif ambré à -20°C jusqu'à l'analyse. Dans le laboratoire des pesticides à Sault Ste. Marie, les extraits ont été concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide à 30°C, les volumes ont été ajustés et les échantillons analysés directement par chromatographie gazeuse-liquide (CGL).

Préparation des échantillons, extraction et nettoyage de la colonne

(i) Eau

Les échantillons d'eau ont été extraits immédiatement avec du dichlorométhane (DCM) (150, 75 et 25 mL) en utilisant 500 mL aliquotes d'eau chaque fois. Chaque partie aliquote était extraite trois fois avec 150, 75 et 75 mL de DCM. Les pots Mason utilisés pour recueillir les échantillons d'eau ont été rincés avec 2 x 25 mL de DCM et toutes les phases organiques (extraits et eau de rinçage) correspondant à un échantillon d'eau précis ont été regroupées. Le DCM a été séché avec du sulfate de sodium anhydre granuleux (50 µg) et stocké dans des bouteilles de réactif ambré à 4°C avant d'être transporté au laboratoire des pesticides à Sault Ste. Marie en Ontario.

Au laboratoire, le DCM a été lentement évaporé par éclair jusqu'à ce qu'il soit sec, et les résidus ont été extraits dans le benzène et analysés par la suite par CGL sans autre nettoyage.

(ii) Sédiments

Les petites roches, les brindilles, etc., ont été extraites et chaque échantillon a été bien mélangé à l'aide d'une spatule. Les parties aliquotes de 40 g de chaque échantillon de sédiment ont été macérées pendant 5 min dans 150 mL d'acétate d'éthyle à l'aide d'un mélangeur Waring. Le mélangeur a été rincé avec le solvant (2 x 25 mL) et l'eau de rinçage a été ajoutée à l'extrait. L'échantillon a été passé à travers une couche de sulfate de sodium granuleux anhydre (3 cm) sur un papier filtre Whatman numéro 1 dans un entonnoir Buchner, puis rincé avec le solvant (3 x 10 mL). Le volume de l'extrait brut a été relevé et ajusté en volume après l'évaporation sous vide nécessaire (Buchi Rotovapor^{MD}) de façon que 1 mL soit équivalent à 1 g de sédiment.

Les parties aliquotes des extraits bruts en double exemplaire (1,0 mL = 1 g de sédiment) ont été transférées dans des minicolonnes rincées à l'acétate d'éthyle (10 cm x 8 mm d'ingrédient actif) (pipette-Pasteur-Fisher 13-678-8) contenant 0,4 g d'un mélange de charbon de bois neutre et de poudre de cellulose (4/10) recouvert de 1 g de Na_2SO_4 anhydre. Les minicolonnes étaient reliées à des tubes de

verre par un tube Tygon[R] (10 cm x 8 mm d'ingrédient actif) pour servir de réservoirs. Pendant que l'aliquote passait dans le Na_2SO_4, un mélange de 35 mL de CH_3OH et d'acétate d'éthyle (20/80) a été ajouté à chaque colonne. Après percolation de l'éluat dans la colonne, celui-ci a été recueilli dans un contenant prélavé.

Chaque éluat était ensuite concentré à environ 5 mL à l'aide d'un appareil Buchi Rotovapor, transféré quantitativement dans un tube centrifuge gradué et concentré jusqu'à l'obtention d'un volume connu sous un jet de N_2 sec. Les parties aliquotes ont été analysées de la façon décrite ci-dessous, par CGL.

(iii) Mousse

10 g d'échantillon haché et bien mélangé (en trois exemplaires) ont été homogénéisés pendant 5 min avec 20 mL d'acétate d'éthyle (verre de marque Caledon ou Fisher distillé) à l'aide d'un mélangeur Brinkmann Polytron. Le mélangeur a été rincé avec le solvant et le résidu de rinçage a été ajouté à l'extrait initial. L'homogénat a ensuite été filtré sous vide à travers un papier filtre Whatman numéro 1 lavé, rincé avec le solvant, et le volume final du filtrat a été ajusté de façon que 1 g de mousse = 1 mL d'extrait.

Le nettoyage et l'analyse ont été effectués tels que décrits à la section «sédiments».

(iv) Cresson

Même procédure que pour la mousse.

(v) Poisson

Tous les poissons prélevés chaque fois étaient placés dans des sacs de plastique étiquetés, et conservés à -10°C jusqu'à l'analyse. Chaque échantillon était haché à l'aide d'un couteau acéré et bien mélangé. Des sous-échantillons en trois exemplaires ont été utilisés pour chaque analyse, conformément à la procédure décrite ci-dessous.

(a) **Extraction**: 20 g d'échantillon de poisson haché et mélangé ont été pesés dans un pot Mason de 8 onces. Après y avoir ajouté 20 g de Na_2SO_4 anhydre granuleux et 100 mL d'acétate d'éthyle, l'échantillon a été homogénéisé dans un appareil Polytron (Type PT-20) pendant 3 min. Après séparation de l'extrait surnageant, a suivi une phase de décantation en haut d'une colonne de Na_2SO_4 (30 g), prélavée avec 30 mL d'acétate d'éthyle. Cet extrait a ensuite été filtré sous aspiration légère afin d'en extraire le liquide. Le résidu a été homogénéisé encore deux fois avec 100 mL d'acétate d'éthyle pendant 30 sec chaque fois et filtré dans la même colonne de Na_2SO_4. Enfin, la colonne a été rincée avec 30 mL d'acétate d'éthyle. L'extrait recueilli a ensuite été transféré dans un flacon à fond rond de 500 mL et lentement évaporé sous vide (environ 30°C) jusqu'à environ 3 mL. Le concentrat a ensuite été quantitativement transféré en utilisant au moins trois petits rinçages d'acétate d'éthyle, dans un tube centrifuge gradué de 15 mL, et son volume a été ajusté par évaporation de N_2 à 4 mL (5 g/mL) de façon que 5,0 g de poisson = 1 mL d'extrait.

(b) **Nettoyage:** Un système à double microcolonne consistant en deux grosses pipettes Pasteur (Fisher Scientific, Cat. No. 13-678-8) reliées par un manchon Tygon a été utilisé pour le nettoyage. La colonne inférieure était garnie de 3 cm de Nuchar[MD] SN (Fisher Scientific) lavé à l'acide (Brown, 1975) mélangé avec de la poudre de cellulose Whatman CF-11 (4/10, poids humide). La colonne supérieure était garnie de 3 cm de Florisil activé (Fisher Scientific) recouvert de 1,5 cm de Na_2SO_4. Cette dernière colonne a été jetée après avoir été chargée de 1 mL (5 g) d'extrait brut et lavée avec 8 mL d'acétate d'éthyle. Elle a été remplacée par une grosse pipette Pasteur vide qui servait de réservoir à solvant. Puis, la colonne inférieure, qui contenait l'échantillon partiellement nettoyé, a été éluée avec 50 mL de méthanol à 20 % dans l'acétate d'éthyle. L'éluat a été évaporé sous vide jusqu'à environ 0,5 mL et a été transféré quantitativement avec au moins trois rinçages de petites quantités d'acétate d'éthyle dans un tube centrifuge gradué de 15 mL avec bouchon. Le volume final a été ajusté avec de l'acétate d'éthyle avant l'analyse par CGL.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Les résidus d'aminocarbe présents dans les extraits et les concentrats finals ont été analysés par CGL Hewlett-Packard (HP) avec les paramètres suivants:

Chromatographe en phase gazeuse: HP 5710 A

Détecteur: NP-FID
Température du détecteur: 250°C
Température de l'injecteur: 200°C
Température du four: 170°C
Gaz porteur et débit: He-34 mL/min
Débit du gaz plasma:
Air = 70 mL/min
H_2 = 4 mL/min

Colonne: Colonne de verre de 4 pi sur 4 mm garnie avec 1,5 % OV-17 plus 1,95 % OV-210 sur chromosorbe W, «HP», maille 80/100.

Étalon externe: Aminocarbe (qualité analytique de 99,7 % de pureté fournie par Chemagro Chem. Co., Toronto [Ontario], étalons (plage 0,1 µg/mL à 1,0 µg/mL) préparés dans l'acétate d'éthyle pour l'étalonnage des instruments. La hauteur de pointe pour l'injection de 5 µL de l'étalon 0,10 µg/mL était de 40 mm à une atténuation de 1 x 16 et le temps de séjour pour l'insecticide était de 4,7 min.

La réponse du détecteur a été étalonnée chaque jour en fonction des étalons d'analyse. Les données quantitatives étaient obtenues à partir du rapport direct de la concentration d'insecticides à la hauteur de pointe maximale. Les étalons ont été analysés périodiquement pendant l'analyse des résidus.

Les solutions enrichies et les solutions-témoins ont été introduites dans chaque lot d'échantillon d'analyse, normalement aux étapes de l'extraction et du nettoyage de la colonne, afin d'évaluer la récupération analytique et les effets, le cas échéant, des changements de réactif.

Taux de récupération et limites de détection

Les parties aliquotes de sédiments, de mousse, de cresson et de poisson prélevées dans les lots avant l'épandage ou dans le lot-témoin ont été enrichies en quatre exemplaires à des concentrations de 1,0, 0,5, 0,10 et 0,01 µg/g d'aminocarbe, extraites, nettoyées et analysées selon la méthode décrite. Les taux de récupération moyens en pourcentage dans tous les cas étaient respectivement de 96 $\pm$ 8, 98 $\pm$ 11, 93 $\pm$ 7, 84 $\pm$ 11 au niveau d'enrichissement de 1,0, 0,50, 0,10 et 0,01 µg/g. Le taux de récupération moyen dans les échantillons d'eau des lots avant l'épandage ou du lot-témoin, calculé en fonction des mêmes niveaux d'enrichissement par litre variait de 103 à 96 %, pour une valeur moyenne de 98 $\pm$ 7 %. Ces valeurs ont été vérifiées périodiquement pendant l'étude et se sont révélées constantes.

Toutes les valeurs résiduelles sont reportées en ppb (ng/g pour les matrices solides (base «telle qu'échantillonnée» ou «poids frais») et ng/mL pour l'eau) et n'ont pas été corrigées pour la récupération. De très grandes variations dans la teneur en humidité (séchage d'échantillons de 10,0 g en triple exemplaire à 105°C pendant 16 h dans un four thermostatique [AOAC, 1955]) ont été observées dans les substrats, notamment pour les échantillons de cresson et de mousse. Les teneurs résiduelles des substrats sont également relevées sur une base de «poids sec au four» dans ce rapport, mais elles n'ont pas été utilisées dans l'analyse.

La limite de détection de la CGL pour l'étalon était de 20 pg et la limite d'analyse de détection (limite de détection minimale, LDM) pour l'insecticide dans les substrats solides étudiés étaient de 0,001 µg/mL d'extrait final pour injection. Cette valeur, à son tour, équivalait à 0,001 µg/g ou 1,0 ng/g

(1,0 ppb) du même extrait sur une base «telle qu'échantillonnée». De la même façon, la LDM pour l'eau a été fixée à 0,1 ppb (0,1 ng/mL), bien qu'une limite de détection inférieure ait pu être atteinte dans ce cas.

Tous les solvants utilisés dans cette étude étaient de qualité pesticide. Le Na_2SO_4 anhydre a été traité pendant la nuit à 260°C avant d'être utilisé. Les sources de contamination en laboratoire étaient contrôlées par des vérifications périodiques avec des solutions sans réactif. La contamination des appareils, des contenants de verre, etc., s'est révélée négligeable pendant la période d'étude.

Résultats et analyse

Dépôt

Les concentrations (g/ha) d'aminocarbe sur les plaques de verre (tableau 3) variaient considérablement (de 0,56 à 96,52 g/ha) dans les quatre épandages à cause de divers facteurs physiques influant sur le nuage du produit libéré par avion. La taille des gouttelettes et le taux d'évaporation, la vitesse de déplacement des gouttelettes, y compris la vitesse terminale, le type de forêt, les conditions climatiques locales existantes, comme la température, la vitesse du vent, la direction du vent et l'humidité relative, pourraient avoir joué un rôle important. Par conséquent, il est très difficile d'expliquer de façon convenable les modes de dépôt observés.

Les données présentées démontrent clairement l'influence des additifs présents dans les mélanges épandus sur le taux de dépôt. Les formulations à l'huile (Matacil 180FO) contenant le produit Shell I.D. 585, distillat volatile de pétrole, ont donné en moyenne pour les deux applications, un faible taux de dépôt (20,13 % par épandage) à cause de la rapidité d'évaporation des gouttelettes, phénomène qui à son tour a diminué le taux de dépôt des gouttelettes. La formulation d'émulsion (Matacil 180FE) a donné un taux moyen de dépôt d'environ 32 %, soit un taux près de 60 % supérieur à celui du Matacil 180FO. Les faibles taux de dépôt résultant de la formulation à l'huile pourraient être dus à la forte volatilité de l'additif de pétrole qui, à l'évaporation, fait passer les gouttelettes dans la catégorie des aérosols ($<50\mu m$) lesquels atteignent probablement de faibles vitesses terminales et n'ont qu'une faible efficacité d'impact sur les plaques de verre. Cette efficacité d'impact des gouttelettes diminue proportionnellement au diamètre des gouttelettes (May et Clifford, 1967).

Les résultats de l'analyse du dépôt des épandages indiquent également que le premier épandage dans le lot 82 (dépôt de 29,9 %) et le deuxième dans le lot 86 (40,86 %) ont mieux réussi à produire de fortes concentrations sur les rives des cours d'eau. Le dépôt moyen en pourcentage sur le sol forestier (les rives des cours d'eau) pour les quatre épandages ne s'élevait qu'à 22,89, ce qui est conforme aux observations antérieures (Sundaram et collab., 1976; Sundaram et Szeto, 1984; Sundaram et Nott, 1985).

L'aminocarbe dans l'eau des cours d'eau

Une fois qu'il a pénétré dans le milieu aquatique, par voie directe (épandage aérien) ou indirecte (lessivage et ruissellement), l'aminocarbe, selon sa solubilité dans l'eau, la propriété d'adsorption, le coefficient de séparation (K_e 30 $\pm$10 pour un pH de 6,0; CNRC, 1982), etc., peut demeurer en solution ou peut être adsorbé sur les particules en suspension et les sédiments et incorporé dans les tissus végétaux et animaux où il persiste sous forme de résidu extractible ou inextractible (lié). Le produit chimique est peu soluble dans l'eau (2000 mg/L) et il est sensiblement hydrophobe (CNRC, 1982; Worthing et Walker, 1983). Plus un composé est hydrophobe, plus son coefficient de séparation et sa bioaccumulation sont élevés. Le K_e pour l'aminocarbe est plutôt faible et par conséquent son potentiel de bioaccumulation n'est pas important. La persistance de l'aminocarbe dans l'eau est également influencée par le pH (hydrolyse), la température (des températures élevées entraînent une perte rapide à cause de la volatilisation), la lumière incidente (hv) (le rayonnement UV détruit le produit (Crosbie et collab., 1965]) et les caractéristiques biologiques dont la composition microbienne du cours d'eau. L'importance relative de chacun de ces paramètres et les diverses routes de déplacement dans le

milieu aquatique ainsi que la vitesse à laquelle le produit chimique se dégrade ne sont pas encore bien connus. L'aminocarbe est stable dans des conditions acides. Sa demi-vie à 20°C et à un pH de 5 est d'environ 90 jours (CNRC, 1982).

Tableau 3. Évaluation du dépôt

Expériences	Lot 82 (Matacil 180FO)		Lot 86 (Matacil 180FE)	
	1er épandage	2e épandage	1er épandage	2e épandage
Nombre de plaques de verre mises en place	15	15	13	15
Plage de concentrations relevées sur les plaques de verre (g/ha)	3,43-41,46	0,56-16,09	6,63-22,53	4,96-96,52
Quantité de produits déposés (moyenne) (g/ha)	20,93	7,23	15,69	28,60
Nombre de plaques dont la concentration se trouve d'une part ou de l'autre de la moyenne	7/8	9/6	6/7	10/5
Dosage (g/ha)	70	70	70	70
Pourcentage de dépôt[a]	29,90	10,37	22,41	40,86
Analyse de la formulation				
Prévue (g d'ing. actif par 100 g)	4,79		4,79	
Observée[b] (g d'ing. actif par 100 g)	4,82		5,05	

[a]Dépôt moyen en % des quatre épandages = 22,89.
Dépôt moyen en % pour la formulation à l'huile = 20,13.
Dépôt moyen en % pour la formulation en émulsion = 31,63.
[b]Seul échantillon ayant reçu les deux types d'épandage.

Les échantillons d'eau avaient un pH qui variait de 6,1 à 6,3 et, par conséquent, les transformations hydrolytiques provoquant la perte de l'aminocarbe pourraient ne pas avoir été importantes. En outre, la pression de vapeur de l'aminocarbe est faible ($2,3 \times 10^{-3}$ Pa à 20°C) (CNRC, 1982), le potentiel de volatilisation de l'insecticide à partir de la surface de l'eau ne devrait pas avoir été très élevé, sauf pour le phénomène de codistillation.

Les concentrations (ppb) d'aminocarbe relevées dans le premier centimètre d'eau prélevé à différents intervalles de temps, après l'épandage aérien, dans deux cours d'eau différents, l'un dans le lot 82 et l'autre dans le lot 86, sont données au tableau 4. Aucune corrélation n'a pu être établie entre les dépôts sur les plaques de verre et les teneurs résiduelles relevées dans l'eau. Les concentrations de pointe (3,06, 22,64 et 9,18 ppb) pouvaient habituellement (sauf pour le deuxième épandage dans le lot 82) être relevées dans l'eau 1 h après l'épandage et se dissipaient rapidement, comme cela avait été observé plus tôt par Sundaram et collab. (1976), à un niveau inférieur à la limite de détection (0,1 ppb) en moins de 24 heures. Il apparaît d'après les fortes concentrations obtenues que l'insecticide est d'abord concentré à la surface de l'eau sous forme de microcouche ou de pellicule à cause de la présence des adjuvants hydrophobes (habituellement des distillats de pétrole) dans le produit technique (Matacil 180F) aussi bien que dans le produit formulé (Matacil 180FO). Kingsbury (1978) a observé que l'insecticide fénitrothion dans une solution à base d'huile demeurait dans l'épilimnium de l'eau des lacs. Comme nous l'avons déjà souligné, l'aminocarbe lui-même a une faible solubilité dans l'eau. Lorsqu'on le trouve à l'état de soluté dans le distillat de pétrole (Matacil 180FO), il ressort qu'à cause de la nature hydrophobe du soluté, le produit chimique et le solvant ont une forte tendance à se concentrer près de la surface sous forme de nappe, plutôt que de former une solution par mélange ou de produire une suspension dans la colonne d'eau. En conséquence, le taux de perte du produit par codistillation et(ou) volatilisation devrait être appréciable à cause de l'exposition. On a observé ce phénomène de volatilisation à partir de la microcouche de surface pour le fénitrothion (Maguire et

Hale, 1980). La vitesse de déplacement de la couche de surface vers l'aval et la distribution et l'échange rapide à contrecourant (Eidt et collab., 1984) du produit chimique de la phase huile à l'eau attribuable à la turbulence seraient considérables, notamment lorsque le débit du cours d'eau est élevé (tableau 2). Ces trois processus, qui viennent s'ajouter à la dilution, à la dispersion et à la sorption, expliquent facilement la perte rapide du produit de sa concentration de pointe de 3,06 ppb à une concentration inférieure à la limite de détection (0,10 ppb) dans le ruisseau Bear, moins de 12 h après l'épandage.

Tableau 4. Résidus d'aminocarbe (ppb)[a] dans les échantillons d'eau prélevés dans le ruisseau Bear (lot 82) et le ruisseau Yoho (lot 86) après l'épandage des formulations d'aminocarbe

Temps écoulé depuis l'épandange (h)	Lot 82 (ruisseau Bear: formulation à l'huile)		Lot 86 (ruisseau Yoho formulation en émulsion)	
	1er épandage	2e épandage	1er épandage	2e épandage
Avant l'épandage	N.D.[b]	N.D.	N.D.	N.D.
1	3,06	0,57	22,64	9,18
3	0,37	1,34	14,53	6,46
6	0,10	N.D.	4,11	2,66
12	N.D.	N.D.	0,25	0,62
24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

[a]Moyenne de trois déterminations; écart de la moyenne inférieur à 7 %.
[b]Non décelable; limite de détection 0,10 ppb.

La persistance prolongée de l'aminocarbe dans le ruisseau Yoho (lot 86), même 12 h après l'épandage, à une concentration de 0,62 ppb est attribuable à divers facteurs. La nature hydrophile de l'émulsifiant Atlox dans le mélange d'épandage peut en effet avoir favorisé le mélange surface/subsurface de l'insecticide dans la colonne d'eau à cause de la turbulence, et ainsi réduire son potentiel de codistillation à partir de la surface de l'eau. Moody et collab. (1978) et Eidt et collab. (1984) ont observé un tel mélange rapide des concentrats émulsifiables de l'insecticide fénitrothion dans les eaux des cours d'eau. De plus, à cause de leur dispersion rapide, l'aminocarbe pourrait s'être lié sous forme de résidus aux particules en suspension et augmenter ainsi leur persistance. Atwell (1978) signale que l'aminocarbe se lie fortement aux particules de sol. Le débit lent du ruisseau (tableau 2) pourrait également avoir contribué à la persistance du produit chimique dans l'eau. Bref, nous présumons que les principaux facteurs déterminants de la perte rapide de l'aminocarbe de la surface de l'eau sont des facteurs physiques, bien que les facteurs métaboliques et chimiques puissent également avoir joué un rôle secondaire. À cause de la dissémination rapide, la demi-vie du produit dans les eaux n'a pas été calculée dans les données du tableau 4.

Sédiments

Les concentrations résiduelles de pointe de l'aminocarbe dans les sédiments des cours d'eau (tableaux 5 et 6) ont été relevées dans des échantillons prélevés 3 h après l'épandage. Ces concentrations étaient toutefois habituellement très faibles et se situaient juste au-dessus de la limite de détection (1,0 ppb) dans le ruisseau Bear après le premier épandage. Les échantillons prélevés dans le ruisseau Yoho (3 h après l'épandage) contenaient des teneurs résiduelles considérablement plus élevées (5,8 ppb, poids humide), soit près de trois fois plus que celles des sédiments du ruisseau Bear (1,8 ppb, poids humide). Les teneurs résiduelles des sédiments étaient habituellement en corrélation directe avec les concentrations du produit chimique dans l'eau. Ces teneurs résiduelles ont toutefois diminué rapidement, soit en moins de 6 h dans le ruisseau Bear et en moins de 12 h dans le ruisseau Yoho. Il ressort des données que les sédiments ne constituent pas un important capteur d'aminocarbe au dosage utilisé pour les épandages, soit 70 g/ha d'ingrédient actif dans le milieu aquatique. La

question doit toutefois faire l'objet d'études plus approfondies, étant donné que les données pourraient être très erronées. Une étude d'épandage dans les cours d'eau (Sundaram et Szeto, 1985) effectuée plus tôt a montré que l'aminocarbe se répartissait peu entre l'eau et les sédiments; les concentrations relevées dans les sédiments étaient par conséquent faibles, ce qui vient confirmer la présente observation. Les teneurs résiduelles relevées dans les études antérieures disparaissaient également rapidement, probablement à cause des processus physiques (désorption), chimiques et biologiques décrits ci-dessus.

Tableau 5. Résidus d'aminocarbe (ppb)[a] dans les échantillons de mousse et de sédiments prélevés dans le ruisseau Bear (lot 82) à la suite de l'épandage de Matacil 180FO

Temps écoulé depuis l'épandage (h)	Mousse				Sédiment			
	1er épandage		2e épandage		1er épandage		2e épandage	
	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.
Avant l'épandage	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	80	330	30	120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	70	290	40	190	1,8	3,4	N.D.	N.D.
6	70	310	40	150	1,1	2,1	N.D.	N.D.
12	50	250	10	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
24	60	320	10	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

[a] Non décelable; limite de détection: 1,0 ppb.
[b] Tel qu'échantillonné.
[c] Séché au four (échantillons composites mixtes de parties aliquotes de 10,0 g en triple exemplaire, pesés et séchés à 105°C pendant 16 h et repesés). Limite de détection minimale, 1,0 ppb.
[d] Moyenne des analyses en triple exemplaire; l'écart de la moyenne était de 16 % pour les sédiments et de 14 % pour les plantes aquatiques.

Tableau 6. Résidus d'aminocarbe (ppb)[a] dans le cresson, la mousse et les sédiments prélevés dans le ruisseau Yoho (lot 86) à la suite de l'épandage de Matacil 180FE

Temps écoulé depuis l'épandage (h)	Cresson				Mousse				Sédiment			
	1er épandage		2e épandage		1er épandage		2e épandage		1er épandage		2e épandage	
	A.S.[b]	O.D.[c]	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.	A.S.	O.D.
Avant l'épandage	N.D.[d]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	390	2180	660	3770	120	216	210	389	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	880	7560	690	5480	160	286	198	341	5,8	9,7	1,4	2,2
6	750	4610	370	1760	174	301	171	314	3,3	5,9	1,1	1,9
12	410	2810	210	1190	81	142	89	153	1,2	2,1	N.D.	N.D.
24	199	1175	104	511	55	72	77	144	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

[a] Moyenne des analyses en triple exemplaire; l'écart de la moyenne était de 16 % pour les sédiments et de 14 % pour les plantes aquatiques.
[b] Tel qu'échantillonné.
[c] Séché au four (échantillons composites mixtes de parties aliquotes de 10,0 g en triple exemplaire pesés et séchés à 105°C pendant 16 h et repesés)
[d] Non décelable; limite de détection : 1,0 ppb A.S.

Il est apparu évident, dans les deux études, que l'aminocarbe en formulation à base d'huile n'était pas aussi fortement adsorbé sur les sédiments que l'aminocarbe en formulation d'émulsion. En général, les concentrations d'insecticides dans les sédiments reflétaient également (1) l'influence des additifs présents dans la formulation et (2) le débit du cours d'eau. Ces deux facteurs semblent déterminer l'accumulation globale et la persistance de l'insecticide dans ce substrat. L'absorption et la rétention de l'insecticide dans les sédiments peuvent être reliées au type et à la composition des sédiments, notamment comme l'ont observé Eidt et collab. (1984), à la teneur organique de ces

sédiments. Dans la présente étude, les sédiments prélevés sur le lit des cours d'eau étaient composés avant tout de matériaux sableux. D'autres études en laboratoire, dans des conditions contrôlées, devront être effectuées pour évaluer le rôle des additifs dans l'absorption, la rétention et la répartition de ce produit chimique dans les sédiments ainsi que le rôle du carbone organique dans les processus d'adsorption/désorption.

Plantes aquatiques (mousse et cresson)

Les tableaux 5 et 6 donnent les teneurs d'aminocarbe relevées dans les plantes aquatiques (mousse et cresson, la mousse étant la seule plante commune aux deux cours d'eau) prélevées au même endroit que les échantillons d'eau. Les teneurs résiduelles relevées dans ces plantes étaient beaucoup plus élevées que les concentrations relevées dans l'eau (tableau 4), ce qui révèle l'affinité de l'aminocarbe pour ces substrats. Les concentrations de pointe dans la mousse du ruisseau Bear étaient de 80 ppb (1 h après l'épandage, poids humide, premier épandage) comparativement à 210 ppb dans le ruisseau Yoho (1 h après l'épandage, poids humide, deuxième épandage), et aucune corrélation n'a été établie avec la teneur résiduelle de l'eau (tableau 4). Ces teneurs résiduelles ont diminué avec le temps, mais ont persisté au-delà de 24 h.

Le cresson affichait des teneurs plus élevées en aminocarbe que la mousse jusqu'à 24 h après l'épandage, ce qui laisse croire qu'il absorbe plus rapidement et retient mieux le produit. Les teneurs résiduelles plus élevées relevées dans cette plante peuvent être reliées à l'habitat. Le cresson pousse à la surface de l'eau, et il se pourrait qu'il ait reçu directement le premier dépôt d'aminocarbe, ce qui expliquerait les plus fortes concentrations (concentrations de pointe de 880 et 690 ppb, telles qu'échantillonnées, 3 h après l'épandage). Les concentrations élevées dans la mousse étaient de 80 et de 40 ppb pour les lots 82 et 174 et de 210 ppb pour le lot 86 (tableau 6). Les données montrent également l'aptitude du cresson à absorber rapidement l'aminocarbe contenu dans l'eau; les teneurs de pointe observées concordent avec les teneurs résiduelles relevées dans l'eau. La disparition subséquente de l'aminocarbe contenu dans les plantes s'est faite lentement.Cette disparition pourrait être due à la désorption, à la volatilisation à partir de la surface exposée des feuilles et(ou) à la dégradation biochimique et photolytique. Abdel-Wahab et Casida (1967) et Abdel-Wahab et collab. (1966) ont suggéré des voies de dissipation semblables pour des produits chimiques sur le feuillage des haricots. Les résidus ont persisté, tant sur le cresson (199 et 104 ppb) et les mousses (6 et 10 ppb dans le lot 82 et 55 et 77 ppb dans le lot 86) au-delà de la dernière période d'échantillonnage de 24 h. La disponibilité biologique possible de dépôts aussi faibles pour les microorganismes tels que les algues, le plancton, etc. et les ramifications écologiques et potentielles connexes, le cas échéant, sont toujours inconnues.

En se basant sur les concentrations de pointe d'aminocarbe relevées dans les plantes et les concentrations correspondantes dans l'eau, les facteurs de bioconcentrations (FBC) (concentration d'aminocarbe dans les plantes aquatiques [telle qu'échantillonnée]/concentration d'aminocarbe dans l'eau) pour ces deux espèces sont les suivantes:

Lot 82 (ruisseau Bear) - mousse:			
	1er épandage	= 26	
	2e épandage	= 30	
	Moyenne	= 28	
Lot 86 (ruisseau Yoho) - mousse:		cresson:	1er épandage = 61
	1er épandage	= 42	2e épandage = 107
	2e épandage	= 23	Moyenne = 84
	Moyenne	= 33	

Les FCB inférieurs (28 et 33) de la mousse comparés au cresson (FCB 84) sont avant tout attribuables à l'habitat (immersion), au débit élevé du ruisseau et à la formulation à base d'huile hydrophobe utilisée dans le lot, facteurs qui ont fait que la substance active est demeurée surtout à la surface sous forme de pellicule, réduisant ainsi sa disponibilité pour les plantes. Les conditions n'étaient pas les mêmes dans le cas du cresson et, par conséquent, les teneurs résiduelles relevées dans cette plante

étaient élevées. Moody et collab. (1978) ont observé ce genre de phénomène dans l'herbe à canard (*Lemna minor* L.) exposée à un épandage de fénitrothion.

Poissons

Les résidus d'aminocarbe relevés dans la truite de ruisseau (lot 82, ruisseau Bear) et le saumon de l'Atlantique (lot 86, ruisseau Yoho) à divers intervalles de temps suivant les épandages aériens sont donnés au tableau 7. Les organismes affichaient des teneurs résiduelles qui ne dépassaient pas de beaucoup les teneurs observées dans l'eau (tableau 4). Les valeurs des FBC obtenues à l'aide de la concentration maximale relevée dans le poisson et la concentration correspondante de l'eau variaient énormément. Ces valeurs, comme on le voit ci-dessous, étaient élevées pour la truite et considérablement plus faibles pour le saumon.

Truite de ruisseau	(1er épandage)	16,5
	(2e épandage)	5,8
	Moyenne	11,1
Saumon de l'Atlantique	(1er épandage)	0,6
	(2e épandage)	0,4
	Moyenne	0,5

Les faibles concentrations relevées dans le saumon sont attribuables au faible taux d'absorption et au taux d'excrétion élevé du produit chimique entraînant une faible accumulation comparativement à la concentration dans l'eau. Ce phénomène ne semble pas valable pour la truite. Le coefficient d'accumulation (taux d'absorption/taux d'excrétion) pour le saumon dans un cours d'eau dynamique, comme le montrent les données ci-dessus, serait extrêmement faible comparativement à celui de la truite.

Suite à l'épandage de Matacil 180FO, les teneurs maximales de 6,1 et de 3,3 ppb d'aminocarbe ont été relevées respectivement dans les tissus de la truite de ruisseau 3 h après le premier épandage et 1 h après le deuxième, respectivement (tableau 7).

Tableau 7. Résidus d'aminocarbe (ppb)[a] dans les poissons prélevés dans le ruisseau Bear (truite de ruisseau - lot 82) et le ruisseau Yoho (saumon de l'Atlantique - lot 86) après l'épandage des formulations d'aminocarbe

Temps écoulé depuis l'épandage (h)	Ruisseau Bear (truite de ruisseau – lot 82) – formulation à base d'huile		Ruisseau Yoho (saumon de l'Atlantique – lot 86) – formulation émulsion	
	1er épandage	2e épandage	1er épandage	2e épandage
Avant l'épandage	N.D.[b]	N.D.	N.D.	N.D.
1	3,5	3.3	13,8	3,7
3	6,1	1,7	–	–
6	3,3	1,7	5,3	1,8
12	2,6	1,0	1,0	2,0
24	N.D.	N.D.	N.D.	–
72	N.A.[c]	N.A.	N.A.	1,0
288	–	–	–	–
312	–	–	–	N.D.

[a]Les valeurs sont la moyenne de trois déterminations avec E.T. ± 12 %.
Poids moyen du poisson = 11 ± 7 g.
Longueur moyenne du poisson = 8 ± 3 cm.
[b]Non décelable; limite de détection: 1,0 ppb d'après le poids humide du poisson.
[c]Non analysé.

Les résidus accumulés ont rapidement disparu par élimination et métabolisme et plus aucun n'a été détecté après 12 h. Les concentrations d'aminocarbe dans les échantillons de saumon prélevés dans le ruisseau Yoho, sur lequel on avait épandu du Matacil 180FE, étaient élevées (13,8 et 3,7 ppb respectivement 1 h après le premier et le deuxième épandage), et une disparition semblable mais moins rapide a eu lieu. Des teneurs décelables (1,0 ppb) ont été relevées dans les tissus des poissons jusqu'à 72 h après le deuxième épandage). Cette observation vient renforcer l'hypothèse faite plus tôt et selon laquelle l'addition d'additifs hydrophiles (émulsifiant Atlox 3409F), prolonge de quelque façon l'activité résiduelle de l'aminocarbe dans l'eau (0,62 ppb 12 h après l'épandage) et influe par là sur leur absorption par le saumon. Ces comparaisons ont une validité limitée étant donné que les variations dans les espèces (truite de ruisseau et saumon de l'Atlantique), dans les habitats et dans les habitudes alimentaires influent en dernière instance sur les mécanismes biochimiques de l'absorption, de la dégradation et de l'élimination à des vitesses différentes. Toutefois, les données démontrent clairement que tant la truite que le saumon peuvent métaboliser et(ou) éliminer rapidement l'aminocarbe moins de 72 h après l'épandage. Des observations semblables ont été faites antérieurement en laboratoire (Szeto et Holmes, 1982) et sur le terrain (Sundaram et Szeto, 1985).

Aucune mortalité ni aucun comportement notoirement inhabituel (symptômes neurotoxiques) n'ont été observés dans les espèces de poissons pendant la période d'étude. Les poissons semblaient actifs et alertes, se nourrissaient normalement, ce qui témoigne de leur tolérance au produit chimique aux concentrations observées dans le cours d'eau. À partir de ces observations, ainsi qu'à partir des faibles concentrations relevées dans les eaux des ruisseaux et des faibles valeurs de FBC obtenues, il apparaît que l'aminocarbe ne s'accumule pas ni ne persiste dans les tissus des poissons et, au dosage opérationnel courant de 70 g/ha d'ingrédient actif, le produit ne pose aucun danger significatif pour les populations de poissons des cours d'eau.

Résumé et conclusions

Deux mélanges d'une nouvelle formulation d'aminocarbe (Matacil 180F - concentrat en suspension) ont été testés sur le terrain dans une zone forestière du Nouveau-Brunswick afin de déterminer la distribution, la persistance et l'évolution de la substance active dans le milieu aquatique. Deux formulations de Matacil 180F, soit 1) le Matacil 180F (25,93 %V) dilué avec Shell I.D. 585 (74,07 %V) (formulation à base d'huile - Matacil 180FO) et 2) le Matacil 180F (25,93 %V) mélangé à Atlox 3409 F (1,27 %V) et à de l'eau (72,80 %V) (formulation d'émulsion de Matacil 180FE), ont été épandues séparément dans des lots différents abritant les cours d'eau (le lot 82 avec une formulation à base d'huile et le lot 86 avec une formulation d'émulsion) à deux reprises à raison de 70 g/ha d'ingrédient actif au moyen d'un aéronef à voilure fixe.

La distribution, la dissémination et la persistance de l'aminocarbe dans divers substrats aquatiques ainsi que ses caractéristiques de dépôt sur le sol forestier (rives des cours d'eau) ont été étudiées. Les matières aquatiques telles que l'eau des cours d'eau, les sédiments, les plantes aquatiques et les espèces de poissons ont été prélevées à des intervalles différents dans les ruisseaux. Les teneurs résiduelles dans tous les substrats ont été déterminées par analyse par CGL après extraction au solvant et un indispensable nettoyage.

Les additifs présents dans la formulation ont joué un rôle important dans les caractéristiques de dépôt du Matacil. La formulation d'émulsion s'est généralement déposée davantage sur le sol forestier (rives des ruisseaux) et dans l'eau des ruisseaux que la formulation à base d'huile. Le dépôt moyen au niveau du sol pour les quatre épandages n'était que de 23 %.

Les teneurs résiduelles initiales d'aminocarbe (1 h après l'épandage) variant de 22,64 à 0,57 ppb ont été relevées dans les eaux des ruisseaux et ont diminué très rapidement à cause de divers processus physico-chimiques et biologiques. La formulation d'émulsion persistait plus longtemps dans l'eau que la formulation à base d'huile, probablement à cause de la présence du surfactant hydrophile Atlox 3409F. La persistance du produit chimique dans l'eau dépendait également du pH de l'eau, du débit du cours d'eau (dilution), de la température, de la turbidité et d'autres facteurs biotiques et abiotiques.

Les plantes aquatiques servent de capteurs de l'aminocarbe. Il est apparu que le cresson, qui vit à la surface de l'eau, absorbait rapidement et accumulait le produit, pour atteindre une concentration de pointe de 880 ppb, les concentrations résiduelles persistant à 199 ppb au-delà de la période d'échantillonnage de 24 h. Les teneurs résiduelles de pointe dans la mousse submergée n'étaient que de 174 ppb et le produit y persistait à des concentrations relativement faibles (77 ppb) pendant la même période. Les données révèlent que la mousse est plus apte à retenir le produit que le cresson.

Les sédiments contenaient l'aminocarbe à un niveau supérieur au seuil de détection (de 1,8 à 5,8 ppb) et ne servaient pas de capteur. Les résidus sont disparus rapidement. Les échantillons de poissons prélevés dans les deux ruisseaux contenaient au maximum de 6,1 à 13,8 ppb d'aminocarbe. Le produit a été métabolisé ou éliminé rapidement des tissus. Il ne s'accumulait ni ne persistait dans les tissus. Les concentrations relevées dans les poissons variaient selon la formulation de Matacil épandue. La formulation d'émulsion a généralement donné des teneurs supérieures et demeurait plus longtemps dans les tissus que la formulation à base d'huile. Aucune mortalité ni changement notoire de comportement n'a pu être observé chez les espèces de poissons pendant la période de l'expérience.

À l'heure actuelle, l'utilisation libre de puissants insecticides pour lutter contre les insectes nuisibles doit être examinée avec une extrême prudence. À cet égard, l'aminocarbe qui est très toxique pour les insectes nuisibles visés mais qui l'est peu pour les autres animaux et qui n'a qu'un degré de persistance très faible dans l'environnement, ne peut causer de dangers importants s'il est utilisé judicieusement et conformément aux méthodes recommandées.

Remerciements

L'auteur tient à remercier R. Nott, J. Broks et C. Beith pour leur aide technique, ainsi que E.G. Kettela, D. Kreutzweiser et R. Nott pour leur participation aux travaux sur le terrain. Il exprime également sa reconnaissance à la compagnie Forest Protection Limited de Fredericton (Nouveau-Brunswick) pour son aide au cours des opérations d'épandage du Matacil.

Ouvrages de références

Abdel-Wahab, A.M.; Casida, J.E. 1967. Photoxidation of two 4-dimethylamino aryl methylcarbamate insecticides (Zectran® and Matacil® on bean foliage and of alkylmaninophyenyl methylcarbamates on silica gel chromatoblates. J. Agric. Food Chem. 15:479-487.

Abdel-Wahab, A.M.; Kuhr, R.J.; Casida, J.E. 1966. Fate of C^{14}-carboynyl-labelled insecticide chemicals in and on bean plants. J. Agric. Food Chem. 14:290-298.

A.O.A.C. 1955. Official Methods of Analysis (8 ed.). Assoc. Official Anal. Chem., Washington, D.C., 1008 pp.

Atwell, S.H. 1978. Soil adsorption and desorption of C^{14}-Matacil®. Mobay Chem. Corp. Rep. 66424.

Brown, M.J. 1975. Improved determination of residues of phorate and its principle metabolites. J. Agric. Food. Chem. 23:334-335.

Crosby, D.G.; Leitis, E.; Winterlin, W.L. 1965. Photodecomposition fo carbamate insecticides. J. Agric. Food Chem. 13:204-207.

Eidt, D.C.; Sosiak, A.J.; Mallet, V.N. 1984. Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) headwater streams. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13:43-52.

Kingsbury, P.D. 1978. A study of the distribution, persistence and biological effects of fenitrothion applied to a small lake in an oil formulation. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst. Inf. Rep. FPM-X-13.

Maguire, R.J.; Hale, E.J. 1980. Distribution of fenitrothion sprayed on a pond: kinetics of its distribution and transformation in water and sediment. J. Agric. Food Chem. 28:372-378.

May, K.R.; Clifford, R. 1967. The impaction of aerosol particles on cylinders, spheres, ribbons and discs. Ann. Occupational Hyg. 10:83-95.

Moody, R.P.; Greenhalgh, R.; Lockhart, L.; Weinberger, P. 1978. The fate of fenitrothion in an aquatic ecosystem. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 19(1): 8-14.

NRCC, 1982. Aminocarb: The Effects of Its Use on the Forest and the Human Environment. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, National Research Council of Canada, NRCC No. 18979, 253 pp.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposition from calibration trials and spray operations, Env. Can., Can. For. Serv. Bi-monthly Res. Notes 30(5): 23.

Sundaram, K.M.S.; Volpe, Y.; Smith, G.G.; Duffy, J.R. 1976. A preliminary study on the persistence and distribution of Matacil® in a Forest Environment. Can. For. Serv., Chem. Cont. Res. Inst. Inf. Rep. CC-X-116, 44 pp.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Distribution and persistence of aminocarb in terrestrial components of the forest environment after semi-operational application of two mixtures of Matacil® 180F. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst., Inf. Rep. FPM-X-67, 10 pp.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y. 1984. Persistence of aminocarb in balsam fir foliage, forest litter and soil after aerial application of three formulations. J. Agric. Food Chem. 32: 1138-1141.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y. 1985. Distribution and persistence of aminocarb in stream water, sediment and fish after application of three Matacil® formulations. J. Environ. Sci. Health B20(2): 187-200.

Szeto, S.Y.; Holmes, S.B. 1982. The lethal toxicity of Matacil® 1.8F to rainbow trout and its *in vivo* metabolism. J. Environ. Sci. Health B17(1): 51-61.

Worthing, C.R.; Walker, S.B. 1983. The Pesticide Manual, 7th ed. British Crop Protection Council, Croyden, England.